

LAMINATED RESIN FILM

Publication number: JP7001683

Publication date: 1995-01-06

Inventor: YUGAWA SHIGEO; SUGITA MITSUFUMI

Applicant: KIWA KAGAKU KOGYO KK

Classification:

- international: B32B27/30; B32B27/40; B32B27/30; B32B27/40;
(IPC1-7): B32B27/30

- european:

Application number: JP19930172758 19930618

Priority number(s): JP19930172758 19930618

Report a data error here

Abstract of JP7001683

PURPOSE: To remarkably improve an outdoor weatherability while keeping a decorative effect in a laminated resin sheet.

CONSTITUTION: This film is provided with a surface layer 1 and a lower lamination 2 having at least one layer. The surface layer 1 and the lower lamination 2 are laminated to form a film. The surface layer 1 is made of a fluororesin film. At least one of the layers forming the lower lamination 2 is a urethane resin layer, esp. a polyurethane resin layer.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-1683

(43) 公開日 平成7年(1995)1月6日

(51) Int.Cl.⁹

B 3 2 B 27/30

識別記号

庁内整理番号

D 8115-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平5-172758

(22) 出願日 平成5年(1993)6月18日

(71) 出願人 000158817

紀和化学工業株式会社

和歌山県和歌山市南田辺丁33番地

(72) 発明者 湯川 重男

和歌山県和歌山市小倉620-5

(72) 発明者 杉田 充史

和歌山県海南市烏居410-4

(74) 代理人 弁理士 鮫島 武信 (外1名)

(54) 【発明の名称】 積層樹脂フィルム

(57) 【要約】

【目的】 積層樹脂シートにおいて、装飾効果を維持し、屋外での耐候性を飛躍的に向上させることを目的とする。

【構成】 本願発明に係る積層樹脂フィルムは、表面層1と、少なくとも1つ以上の層を持った下層2とを有してなり、表面層1と下層2とは積層されることにより一枚のフィルムを形成するものであり、上記表面層1は、フッ素系樹脂フィルムにて形成され、上記下層2をなす層のうち少なくとも1つは、ウレタン系樹脂層、特にポリウレタン系の樹脂層を備えるものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面層(1)と、少なくとも1つ以上の層を持った下層(2)とを有してなり、表面層(1)と下層(2)とは積層されることにより一枚のフィルムを形成するものであり、上記表面層(1)は、フッ素系樹脂フィルムにて形成され、上記下層(2)をなす層のうち少なくとも1つは、ウレタン系樹脂層であることを特徴とする積層樹脂フィルム。

【請求項2】 上記フッ素系樹脂フィルムは、溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体から形成されたものであることを特徴とする請求項1記載の積層樹脂フィルム。

【請求項3】 上記フッ素系樹脂フィルムは、溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体と溶剤可溶なアクリル系重合体から形成されたものであることを特徴とする請求項1記載の積層樹脂フィルム。

【請求項4】 上記フッ素系樹脂フィルムは、反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体から形成されたものであることを特徴とする請求項1記載の積層樹脂フィルム。

【請求項5】 上記フッ素系樹脂フィルムは、反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体と、この反応性官能基と反応する硬化剤及び／又は硬化触媒との反応により形成されたものであることを特徴とする請求項1記載の積層樹脂フィルム。

【請求項6】 上記フッ素系樹脂フィルムは、反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体と、この反応性官能基と同一の反応性官能基を有するアクリル系重合体と、この反応性官能基と反応する硬化剤及び／又は硬化触媒との反応により形成されたものであることを特徴とする請求項1記載の積層樹脂フィルム。

【請求項7】 上記反応性官能基は、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、シリルオキシカルボニル基のうち、少なくとも1つを有するものであることを特徴とする請求項4又は請求項5又は請求項6記載の積層樹脂フィルム。

【請求項8】 上記硬化剤は、ポリイソシアネート、ブロックイソシアネート、アミノ樹脂、ポリエポキシ化合物、ポリアミン化合物、ポリカルボキシ化合物、ポリシリルオキシカルボニル化合物のうち、少なくとも1つを有するものであることを特徴とする請求項5又は請求項6又は請求項7記載の積層樹脂フィルム。

【請求項9】 上記フッ素系樹脂フィルムは、紫外線吸収剤及び／又は酸化防止剤を含有するものであることを特徴とする請求項1記載の積層樹脂フィルム。

【請求項10】 上記ウレタン系樹脂層は、高分子量ジオールとポリイソシアネートとを重合させることによって得られるポリウレタン樹脂からなることを特徴とする請求項1又は請求項2又は請求項3又は請求項4又は請

求項5又は請求項6又は請求項7又は請求項8又は請求項9記載の積層樹脂フィルム。

【請求項11】 上記高分子量ジオールは、平均分子量約600～約5000の高分子量ジオールであることを特徴とする請求項10記載の積層樹脂フィルム。

【請求項12】 上記ポリイソシアネートは、脂肪族及び／又は脂環族ジイソシアネートであることを特徴とする請求項10又は請求項11記載の積層樹脂フィルム。

【請求項13】 上記ウレタン系樹脂フィルムは、高分子量ジオールとポリイソシアネートとイソシアネート基と反応する基を2個以上有する低分子の化合物を重合させることによって得られるポリウレタン樹脂からなることを特徴とする請求項1又は請求項2又は請求項3又は請求項4又は請求項5又は請求項6又は請求項7又は請求項8又は請求項9記載の積層樹脂フィルム。

【請求項14】 上記高分子量ジオールは、平均分子量約600～約5000の高分子量ジオールであり、上記ポリイソシアネートは、脂肪族及び／又は脂環族ジイソシアネートであり、上記イソシアネート基と反応する基を2個以上有する低分子の化合物が平均分子量約200以下の低分子量ジアミンであることを特徴とする請求項13記載の積層樹脂フィルム。

【請求項15】 上記ウレタン系樹脂フィルムは、紫外線吸収剤及び／又は酸化防止剤を含有するものであることを特徴とする請求項1又は請求項2又は請求項3又は請求項4又は請求項5又は請求項6又は請求項7又は請求項8又は請求項9記載の積層樹脂フィルム。

【請求項16】 上記ウレタン系樹脂フィルムは、約30kq/cm²～約600kq/cm²の範囲内にある100%伸長時引張り強度を有するものであることを特徴とする請求項1又は請求項2又は請求項3又は請求項4又は請求項5又は請求項6又は請求項7又は請求項8又は請求項9又は請求項15記載の積層樹脂フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本願発明は、積層樹脂フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、屋外用のフィルムとして、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フッ素系樹脂等の各種合成樹脂を主成分とするフィルムが使用されてきた。しかし塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂等を主成分とするフィルムでは、比較的短期間の暴露により光沢低下、クラックの発生や、汚染され易い、といった欠点があり、長期耐久性は期待できなかった。又、フッ素系樹脂フィルムに関しては、その樹脂フィルム自体の耐候性は問題なく長期使用が可能であったが、その製法上高温加熱が必要とされ、樹脂に添加された紫外線吸収剤はほとんど昇華し、製造されたフィルム内部には存在しないという事態が生じる欠点があった。このためフッ素フ

フィルムが問題なく長期耐候性を保持しているにも関わらず、このフッ素フィルムの下層例えば、粘着剤、印刷インキ、粘着対象物の表面樹脂等の紫外線による劣化を防ぐことができず、市場で大きな問題となっていた。又、それらのフッ素系フィルムは、アクリル系樹脂フィルム等と比較して透明性が劣り、又顔料分散性に劣るため透明性に優れた着色フィルムを製造することも困難であった。その上フッ素系樹脂は、その特性上外部との相互作用が極めて小さな表面が形成されるため非粘着性を示す。それ故、任意の対象物に貼着するために粘着剤、接着剤等をフッ素フィルムに被着させるには、このフッ素

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの欠点を解決するため、フッ素系樹脂と低温で溶融可能な樹脂と共押し出しして積層フィルムにした製品も市販されている。これは、この低温溶融可能な樹脂層に紫外線吸収剤を添加して、被着体表面を紫外線から保護し、またこの低温溶融可能な樹脂そのものにホットメルト接着剤の機能を付与して上記の欠点を解決しようとしたものである。しかし、紫外線が表面側のフッ素樹脂層を透過してしまうため、この低温溶融可能な樹脂層が、紫外線により劣化し、積層フィルムとしての耐久性を充分に発揮することができなかった。結局、このような従来の技術では、表面層の耐久性と、その下層の耐久性とを両立させることは困難であると諦められていた。本願発明は、上記課題の解決を目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本願発明はフッ素系樹脂フィルムとポリウレタン系樹脂フィルムからなる屋外用の超高耐候性を有し且つ透明性に優れた積層樹脂フィルムを提供するものであり、このような積層樹脂シートは接着剤または粘着剤を介して或いは熱ラミネート等の手段により任意の対象物に装飾効果を与えると共にこの対象物の屋外での耐候性を飛躍的に向上させることができる。即ち、本願第1の発明に係る積層樹脂フィルムは、表面層1と、少なくとも1つ以上の層を持った下層2とを有してなり、表面層1と下層2とは積層されることにより一枚のフィルムを形成するものであり、上記表面層1は、フッ素系樹脂フィルムにて形成され、上記下層2をなす層のうち少なくとも1つは、ウレタン系樹脂層であることを特徴とするものである。本願第2の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1の発明にあって、フッ素系樹脂フィルムが、溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体から形成されたものであることを特徴とする

ものである。本願第3の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1の発明にあって、フッ素系樹脂フィルムが、溶剤可溶なフルオロオレフィン系共重合体と溶剤可溶なアクリル系重合体から形成されたものであることを特徴とするものである。本願第4の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1の発明にあって、フッ素系樹脂フィルムが、反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体から形成されたものであることを特徴とするものである。本願第5の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1の発明にあって、フッ素系樹脂フィルムが、反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体と、この反応性官能基と反応する硬化剤又は硬化触媒或いはこの双方との反応により形成されたものであることを特徴とするものである。本願第6の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1の発明にあって、フッ素系樹脂フィルムが、反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体と、この反応性官能基と同一の反応性官能基を有するアクリル系重合体と、この反応性官能基と反応する硬化剤又は硬化触媒或いはこの双方との反応により形成されたものであることを特徴とするものである。本願第7の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第4又は第5又は第6の発明にあって、反応性官能基が、水酸基、エポキシ基、カルボキシ基、シリルオキシカルボニル基のうち、少なくとも1つを有するものであることを特徴とするものである。本願第8の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第5又は第6又は第7の発明にあって、硬化剤が、ポリイソシアネート、ブロックイソシアネート、アミノ樹脂、ポリエポキシ化合物、ポリアミン化合物、ポリカルボキシ化合物、ポリシリルオキシカルボニル化合物のうち、少なくとも1つを有するものであることを特徴とするものである。本願第9の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1の発明にあって、フッ素系樹脂フィルムが、紫外線吸収剤又は酸化防止剤或いはこの双方を含有するものであることを特徴とするものである。本願第10の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1乃至第9のいずれかの発明にあって、ウレタン系樹脂層が、高分子量ジオールとポリイソシアネートとを重合させることによって得られるポリウレタン樹脂からなることを特徴とするものである。本願第11の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第10の発明にあって、高分子量ジオールは、平均分子量約600～約5000の高分子量ジオールであることを特徴とするものである。本願第12の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第10又は第11の発明にあって、ポリイソシアネートが、脂肪族又は脂環族ジイソシアネート或いはこの双方を含むものであることを特徴とするものである。本願第13の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1乃至第9のいずれかの発明にあって、ウレタン系樹脂フィルム2が、高分子量ジオールとポリイソシアネートとイソシアネート基と反応

する基を2個以上有する低分子の化合物を重合させることによって得られるポリウレタン樹脂からなることを特徴とするものである。本願第14の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第13の発明にあって、高分子量ジオールが、平均分子量約600～約5000の高分子量ジオールであり、上記ポリイソシアネートが、脂肪族又は脂環族ジイソシアネート或いはこの双方を含むものであり、上記イソシアネート基と反応する基を2個以上有する低分子の化合物が平均分子量約200以下の低分子量ジアミンであることを特徴とするものである。本願第15の

10 発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1乃至第9のいずれかの発明にあって、ウレタン系樹脂フィルムが、紫外線吸収剤又は酸化防止剤或いはこの双方を含有するものであることを特徴とするものである。本願第16の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1乃至第9又は第15のいずれかの発明にあって、ウレタン系樹脂フィルム2が、約30kg/cm²～約600kg/cm²の範囲にある100%伸長時の引張り強度を有するものであることを特徴とするものである。

【0005】本願発明は、鋭意研究を重ねた結果、表面層1としてフッ素系樹脂フィルムを、下層2にウレタン系樹脂フィルムを使用することにより極めて耐久性に優れかつ透明性、着色性にも優れその上、表面フッ素系樹脂層で確実に紫外線を遮断できる積層樹脂フィルムが得られることが見いだされ、完成するに至った。即ち本願発明は、上記の通り、フッ素系樹脂フィルムからなる表面層に、ウレタン系樹脂層を積層することにより積層樹脂フィルムを形成するものである。

【0006】上記表面層1をなすフッ素系樹脂フィルムは、厚さ約0.5～300μmで全光線透過率が約50%以上であり、上記下層2をなすウレタン系樹脂層は、厚さ約1～500μmで100%伸長時の引張り強度が約30kg/cm²～600kg/cm²の範囲にある。従って、このような数値特性を得べく、本願発明に係る積層樹脂フィルムは、表面層1が、フッ素系樹脂フィルムにて形成され、その厚さは約0.5～300μmに調整され、特に好ましくは約2～200μmに、最も好ましくは約3～100μmに調整されるのが適当である。上記厚さが約0.5μm未満の場合は、下層の保護の為に紫外線遮断効果が乏しく又、長期使用の為にフィルム強度も乏しく好まない。又上記厚さが約300μmを超える場合は、均一でフラットなフィルムを形成するのが困難になる。その上剛直性が増し、作業性が悪くなり、コストも高くなるため、好ましくない。又、表面層1は、全光線透過率が約50%以上、好ましくは約60%以上更に好ましくは70%以上になるように調整される。全光線透過率が50%未満の場合は、下地の鮮映性が損なわれ、透明着色性を損なうので好ましくない。下層2をなすウレタン系樹脂層は、その厚さが約1～500μmに調整され、好ましくは約2～400μmに、特に好ま

しくは約3～300μmに調整されるのが適当である。上記厚さが約1μm未満の場合には、着色層として使用するに際し、顔料の含有率が高くなり過ぎ、ウレタンの特長である強伸性が低下して好ましくなく、又、500μmを超える場合は、均一でフラットなフィルムを形成するのが困難になる。その上、コストも高くなるため、好ましくない。又、下層2は、100%伸長時の引張り強度が約30kg/cm²～600kg/cm²、好ましくは約40kg/cm²～500kg/cm²、特に好ましくは約50kg/cm²～400kg/cm²に調整されるのが適当である。100%伸長時の引張り強度が約30kg/cm²未満の場合は、フィルムの腰がなくなる上に、フィルムのブロッキング等が生じて好ましくない。約600kg/cm²を超える場合は、フィルムの剛直性が増し、曲面等の3次元貼り適性が低下して好ましくない。

【0007】表面層1として使用されるフィルムは、フルオロオレフィン類をフッ素モノマー成分として得られるフッ素系樹脂を主成分とするものであり、このようなフッ素系樹脂の具体的なものとしては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体のようなフルオロオレフィン類の単独重合体あるいはフルオロオレフィン類の共重合体に加えて、各種フルオロオレフィン類とフルオロオレフィン以外の単量体類との共重合体が挙げられる。

【0008】これらのうち、汎用溶剤に対する溶解性が良くフィルムを製造する上での作業上の点からすれば、フルオロオレフィン類の共重合体あるいはフルオロオレフィン類とフルオロオレフィン以外の単量体との共重合体が特に好ましい(以下、これらをフルオロオレフィン系共重合体とも称する)。このような、フルオロオレフィン系共重合体を調整するに際して使用されるフルオロオレフィンの具体的なものとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびC₁～C₁₀なる(パー)フルオロアルキルトリフルオロビニルエーテル等が挙げられる。これらのフルオロオレフィンを2種以上共重合することによりフルオロオレフィン類のみを単量体成分とする共重合体が得られる。又、前記フルオロオレフィン類とこれらと共重合可能な単量体類との共重合により溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体を調整することができる。このフルオロオレフィン類と共重合可能なビニル系単量体の具体的なものとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル等のアルキル若しくはシクロアルキルビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサイフク酸ビニル、安息香酸ビニル、p-ト-ブチル安息香酸ビニル、シクロ

ヘキサカルボン酸ビニル、酢酸イソプロペニル等のカルボン酸ビニルエステル類、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルア릴エーテル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する単量体類、アクリル酸、メタアクリル酸の如カルボキシ基を含有する単量体類、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルビニルエーテルの如きアミノ基を有する単量体類、グリシジルビニルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートの如きエポキシ基を有する単量体類、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、2-トリメトキシエチルビニルエーテル、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの如き加水分解性シリル基を有する単量体類、2-トリメチルシリルオキシエチルビニルエーテル、4-トリメチルシリルオキシブチルビニルエーテルの如きシリルオキシ基を有するビニル系単量体類、トリメチルシリル(メタ)アクリレート、ビニル-5-トリメチルシリルオキシカルボニルペンタノエートの如きシリルオキシカルボニル基を有する単量体類、更にエチレン、プロピレン、塩化ビニル、各種アルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。このような単量体のうち、共重合体性、塗膜性能等の点のから、官能基を有しないビニルエステルやビニルエーテル類を必須成分として使用することが特に好ましく、更に、必要に応じて前記した如き反応性官能基を有する単量体を共重合すれば良い。

【0009】本発明を実施するに当たって用いられるフルオロオレフィンとフルオロオレフィン以外の単量体との共重合体として好適なものとしては、フルオロオレフィン約15~70重量%、反応性官能基を含有するビニル系単量体約0~30重量%及び、これらと共重合可能な他の単量体類約5~85重量%を共重合して成るものである。フルオロオレフィンの使用量が約15重量%未満では耐久性と防汚効果が不充分であるし、約70重量%を越えると汎用溶剤への溶解性が低下して作業性を悪くするので好ましくない。又使用される共重合体の重量平均分子量としては、作業性とフィルムの耐久性の点から、約5000~400000、更には、約7000~300000の範囲内にあることが好ましい。

【0010】このようなフルオロオレフィン系共重合体の具体的なものあるいは調整方法の具体例は、特開昭53-96088、特開昭57-34107、特開昭59-102962、特開昭61-113607、特開昭61-57609、特開昭61-141713、特開昭62-84137、特開昭62-185740、特開昭64-29450号公報等に記載されている通りである。又、本発明で使用されるフルオロオレフィン系共重合体の調整方法として、予め調整したフルオロオレフィンとカルボン酸ビニルエステルを必須成分とする共重合体を

加水分解して水酸基を有する重合体に変換したり、水酸基を有するフルオロオレフィン系重合体に2塩基酸無水物を付加することによりカルボキシ基を有する重合体に変換したりする方法も採用できる。

【0011】前述のフルオロオレフィン系重合体のうち反応性官能基として水酸基を含有する共重合体の市販品の代表的なものには、大日本インキ化学工業株式会社製フルオネートK-700、K-701、K-702、K-703、K-704、旭硝子株式会社製ルミフロンLF-100、LF-200、LF-300、LF-400、LF-500、LF-600、セントラル硝子株式会社製セフラルコートA-101B、A-201TB、A-100TMBなどがある。

【0012】本願発明の積層樹脂フィルムの表面層1であるフッ素系樹脂フィルムは、前述の通りフルオロオレフィン系共重合体とアクリル系重合体から調整することもできる。ここにいうアクリル系重合体とは、アクリル酸エステル若しくはメタアクリル酸エステルを必須成分とする単独重合体または共重合体であり、前記した如き反応性官能基を有するものと及び有しないもののいずれもが使用可能である。このアクリル系重合体としては公知慣用の各種のものが使用できるが、耐久性及び作業性の点から、重量平均分子量として約5000~400000さらには約7000~300000を有するものが特に好ましい。表面層用の樹脂として前記した通りフルオロオレフィン系共重合体とアクリル系重合体を併用する場合には、前者と後者の比率は重量比で、約30:70~約98:2、更に好ましくは約40:60~約95:5の範囲内にあることが望まれる。アクリル系重合体の使用量が約2%未満では付与したいアクリル系重合体の特性が発揮されないし、約70重量%を越えると耐久性と防汚効果が不充分となるので好ましくない。

【0013】本願発明の積層樹脂フィルムを形成するに際して、フルオロオレフィン系共重合体及びアクリル系重合体は有機溶剤に溶解した形で使用される。フルオロオレフィン系共重合体もしくはブレンドされるアクリル系重合体が前記した如き反応性官能基を有する場合には、硬化剤として当該反応性官能基と反応する官能基を有するものを配合することもできる。反応性官能基として加水分解性シリル基を有する場合には、酸類、塩基あるいは各種有機錫化合物の硬化触媒を配合できる。又、既述の通り、硬化剤を配合させる場合にも、硬化反応を促進するに適した触媒を添加することもできる。フルオロオレフィン系共重合体の反応性官能基が水酸基若しくはシリルオキシ基の場合には、ボイリイソシアネート、ブロックボイリイソシアネート、アミノ樹脂、金属アルコキシド若しくは金属キレート化合物を、又反応性官能基がエポキシ基の場合には、ポリカルボキシ化合物、ポリシリルオキシカルボニル化合物、ポリアミン化合物等を、更に反応性官能基がカルボキシ基若しくはシリル

オキシカルボニル基の場合には、ポリエポキシ化合物、エポキシシラン化合物、金属キレート化合物等を、更に反応性官能基がアミノ基の場合には、ポリエポキシ化合物もしくはエポキシシラン化合物を、硬化剤として配合できる。フルオロオレフィン系共重合体或いはフルオロオレフィン系共重合体とアクリル系共重合体のブレンド物に硬化剤としてアミノ樹脂を配合する場合には、前記ベース樹脂成分約100重量部に対してアミノ樹脂を約5~100重量部好ましくは約10~60部配合すれば良い。

【0014】又、アミノ樹脂以外の硬化剤を配合する場合には、フルオロオレフィン系共重合体あるいはフルオロオレフィン系共重合体とアクリル系共重合体ブレンド物中の反応性官能基1当量に対して硬化剤中の官能基が約0.2~2.5当量、更に好ましくは約0.5~1.5当量の範囲内となる様に硬化剤を配合すれば良い。

【0015】前述した表面層1を形成せしめたるために使用される組成物には、紫外線吸収剤又は酸化防止剤或いはこれら双方を添加して表面層に、これらを含有せしめることにより長期耐久性をいっそう向上させることができる。このような紫外線吸収剤としては公知慣用のものを使用でき、代表的なものとしてはヒドロキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、シュウ酸アニリド系化合物、不飽和ニトリル系化合物等が挙げられる。酸化防止剤の代表的なものとしては、ヒンダード系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物等があり、これらの使用が適当である。

【0016】又、有機溶剤としては従来の周知のものが使用可能であり、具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート等のエステル系、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族もしくは脂環族炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン系溶剤類等が挙げられる。これらのうち、硬化剤にポリイソシアネート化合物を使用する場合には、アルコール系溶剤の使用は避けな

ければならない。

【0017】図1に示すように、表面層1と下層2とを有する本願の発明の積層樹脂フィルムにおいて、下層2を構成する樹脂フィルムは、ポリウレタン系樹脂で形成される。ポリウレタン系樹脂としてはポリオールとポリイソシアネートとを反応せしめることにより得られるポリウレタン樹脂からなる樹脂組成物であれば良い。更に、イソシアネート基と反応する基を2個以上有する低分子の化合物を鎖伸長剤として、使用すればより好適である。本願発明に使用されるポリオールとしては、ポ

リエステルポリオール、ポリエーテルポリオールの単独或いはこれらの混合物が適当である。又特に好適なポリオールとしては、高分子量ジオールが掲げられる。高分子量ジオールとして用いられるものとしては、ポリエステル系ジオール、ポリエーテル系ジオールの単独あるいはこれらの混合物が使用できる。

【0018】使用に適したポリエステル系ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、3,3-メチル-1,5-ペンタジオール、1,8-オクタジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサ-1,4-ジオール、シクロヘキサ-1,4-ジメタノール等の1種又は2種以上のジオールと、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、ビメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のジカルボン酸の1種又は2種との縮合物などである。

【0019】前記ジオールを開始剤とするr-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等の開環重合体も挙げられる。更にまたポリ(ヘキサメチレンカーボネート)ジオール等のポリ炭酸エステルジオールも挙げられる。ポリエーテル系ジオールとしては、ポリエステル系ジオールの項で前記したジオールを開始剤とするエチレンオキサイドの単独あるいは2種以上の開環重合体などである。又テトラヒドロフランの開環重合体も、使用可能なものとして挙げられる。特に上記したジオールのうち数平均分子量が約600~5000の高分子量ジオールが好適である。一方において、数平均分子量が約600未満であると塗膜が硬くなりすぎ、又ウレタン樹脂を重合する上で必要とするジオールのモル数が増加し、それにとまってイソシアネート量も増加するので、結晶性が上がり塗膜が失透すると共に溶剤への溶解性も低下し、フィルム加工上の作業性も悪くなる。又、数平均分子量が約5000を越えると塗膜の強度が極端に低下し、積層フィルムの加工適性が悪くなる。さらに上記した数平均分子量約600~5000の高分子量ジオールの中で耐光性、耐加水分解性が優れる点でポリ(アルキレンカーボネート)ジオールを用いれば好適である。

【0020】イソシアネート基と反応する基を2個以上有する低分子の化合物としてはポリオールやポリアミンの1種又は2種以上の混合物が使用できる。とりわけ鎖長剤において、好適な低分子の化合物としては、ジオールやジアミン類が挙げられる。このジオールとして適当なものは、例えば、エチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサ-1,4-ジメタノール等である。又このジアミン

類として適当なものは、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン、N, N'-ジアミノピペラジン、2-メチルピペラジン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロジアミン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を併用できる。更にはモノイソシアネート、3官能以上のイソシアネートをを用いてもよい。上述の鎖伸長剤のなかでも、とりわけ数平均分子量が約200以下の低分子量ジアミンが好適である。数平均分子量が約200を越える

とウレタン樹脂の凝集力が低下し、ウレタン樹脂の特長である強伸度が出なくなり好ましくない。
【0021】ポリイソシアネートとしては例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート、イソホロジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族或いは脂環族ジイソシアネートやトリフェニルメタントリイソシアネート、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート、カルボジイミド基を含むポリイソシアネート、アルファネート基を含むポリイソシアネート、イソシアヌレート基を含むポリイソシアネートなどが適切である。更に上述のポリイソシアネートの中でも、耐候性等がすぐれる点で脂肪族或いは脂環族ジイソシアネートがより好適である。上記したポリウレタン系樹脂は、有機溶剤中で溶液重合することにより得られる。

【0022】有機溶剤としては、ジメチルフォルムアミド、セロソルブアセテート、酢酸エチル、メチルエチルケトン、トルエン、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、シクロヘキサノン等の有機溶剤が使用することができる。溶液反応は、通常有機溶剤中で、必要に応じて触媒の存在下、約50～120℃の反応温度で、5～10時間行われる。上記反応において高分子量ジオールとイソシアネートと鎖伸長剤の反応順序も特に制限されないが、通常高分子量ジオールとジイソシアネートとをイソシアネート基過剰の条件で反応せしめて、末端イソシアネート基のウレタンプレポリマーを得、これと鎖伸長剤を反応させる方法が採用されることが多い。ジオールとジイソシアネート、必要に応じて用いられる鎖伸長剤の反応割合は特に制限されないが、通常ジオールと鎖伸長剤の合計活性水素原子量を1.00当量としたとき、約0.95～1.10当量となる重量割合である。

【0023】ポリウレタン樹脂を製造するに際し、必要ならば触媒及び安定剤を使用することができる。触媒としては例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、モルホリン等の含窒素化合物、酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸錫等の金属塩、ジブチル錫ジ

ラウレートなどの如き有機金属化合物が挙げられる。安定剤としては、置換ベンゾトリアゾール類などの紫外線に対する安定剤、フェノール誘導体などの熱酸化に対する安定剤などを加えることができる。これらの触媒や安定剤は、ポリウレタン樹脂を製造する際に任意の段階で加えることができる。本願発明に、使用可能なポリウレタン系樹脂には、紫外線吸収剤又は酸化防止剤或いはこの双方を添加して長期耐久性をいっそう向上させることができる。このような紫外線吸収剤としては、従来周知のものが使用でき、代表的なものとしてはヒドロキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、シュウ酸アニリド系化合物、不飽和ニトリル系化合物等が挙げられる。酸化防止剤の代表的なものとしてはヒンダードアミン系化合物、ヒンダーフェノール系化合物、ホスファイト系化合物等がある。更に本発明に使用可能なポリウレタン系樹脂には、必要に応じて加水分解防止剤、顔料、染料、増粘剤、消泡剤、界面活性剤、帯電防止剤、難燃剤、消臭剤、分散剤、粘着付与剤樹脂、充填剤、架橋剤等を添加することができる。尚、本発明では上記ポリウレタン樹脂と共に、必要ならば通常用いられているその他の樹脂、例えばポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、塩化ビニル-プロピオン酸ビニル系共重合体、ポリビニルブチラール系樹脂、繊維素系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂、ポリアミド樹脂、アミノ樹脂、アクリル樹脂等を併用することもできる。又、上記ポリウレタン樹脂の数平均分子量は、通常約5000～100000、中でも約2000～50000であることが好ましい。

【0024】図1に示される積層樹脂フィルムの製造は、第1工程にて、ポリエチレンテレフタレートフィルムや工程紙の如き支持フィルム上に乾燥膜厚が約0.5～300μm、好ましくは約2～200μm、更に好ましくは約3～100μmになるように、前記表面層1用の塗料を塗布し、未乾燥の状態で、あるいは常温もしくは加熱により乾燥する。次に第2工程において、前記下層フィルム用の塗料を乾燥膜厚約1～500μm好ましくは約2～400μmになるように塗布し、常温もしくは加熱により乾燥する。この第1及び第2工程によって、積層樹脂フィルムの製造がなされる。又、上記第1及び第2工程における塗料塗布後の乾燥条件は、塗料原料として使用されるベース樹脂の種類、ベース樹脂中の反応性官能基の種類、硬化剤の種類、および溶剤の種類に応じて適宜決定される。上記各工程における塗料の塗布は、スプレー塗装によっても良いし、ナイフコーター、コンマコーター、ロールコーター、リバースロールコーター、フローコーター等の通常用いられる塗装装置を使用して行うこともできる。また本発明の積層樹脂フィルムの各層を形成するために使用される塗料として顔料を含まないクリアー塗料を使用することにより着色の

ない積層樹脂フィルムが得られるが、図1の表面層1及び下層2を形成する塗料として顔料含む着色塗料を使用することにより着色した積層樹脂フィルムを得ることもできる。このような着色塗料を得る際に使用される顔料としては、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドンレッドもしくはハンザイエローのような有機系顔料や酸化鉄レッド、酸化鉄イエロー、チタンホワイト、コバルトブルーの如き無機系顔料等公知慣用のものが適している。

【0025】上記工程を経て得られる本願発明に係る積層樹脂フィルムは、前述の通り下層のウレタン系樹脂フィルムが形成された後、このウレタン系樹脂フィルムに重ねて粘着剤層又は又は接着剤層を形成し、更に、必要に応じてこの粘着剤層3又は接着剤層4等に剥離紙を貼合させて、最終製品とすることもできる(図1)。以下に本願発明の実施例について、具体的に説明するが、記載の数値は特に断りのない限り基準的なものであり、このような数値に限定するものではない。

【0026】

【実施例1】図1に示す表面層1用の樹脂組成物を調整するに当り、フッ素樹脂としてフルオネートK-703(大日本インキ化学工業株式会社製、重量平均分子量40000、固形分水酸基価72、不揮発分約60%)、硬化剤としてアミノ樹脂スーパーベッカミンJ-820-60(大日本インキ化学工業株式会社製、不揮発分約60%)、硬化触媒としてネイキュアー3525(楠本化成株式会社製)、紫外線吸収剤としてチヌビン900(チバガイギー社製)、酸化防止剤としてチヌビン292(チバガイギー社製)を使用した。この実施例1における表面層1用樹脂組成物の配合例(数値は重量部)を掲げると、フルオネートK-703が約100部、スーパーベッカミンJ-820-60が約30部、ネイキュアー3525が約2部、チヌビン900が約1部、チヌビン292が約1部である。そして、前記組成物を支持フィルムに乾燥膜厚が約20 μ になる様に塗布し、約140℃で約10分間加熱乾燥を行い、表面層1用のフィルムを得た。続いて上記表面層1フィルム側にポリカーボネート系無黄変型ウレタン樹脂NY-331(大日本インキ化学工業株式会社製、不揮発分約25%、溶剤DMF、100%モジュラス約55kq/cm²)を用い、乾燥膜厚が約20 μ mになるように塗布し、約140℃で約10分間加熱乾燥を行った。こうして得られた積層樹脂フィルムの表面に、図1へ示す通り、アクリル系粘着剤ファインタックSPS-1016(大日本インキ化学工業株式会社製)約100重量部と架橋剤ファインタックTA-101-K約2重量部の混合溶液を塗布し、乾燥して厚さ約35 μ mの粘着剤層3を形成し、さらに、この粘着剤層に塗布面をシリコンコートした剥離紙4を貼り合わせて最終製品とした。

【0027】

【実施例2】この実施例2において、積層樹脂フィルムは、表面層1の樹脂組成物の配合液を下記のように変更する以外は、構造、寸法、及び製造方法等は、前記実施例1の場合と同様である。詳述すると、この実施例での表面層1用樹脂組成物の配合例(数値は重量部)は、フルオネートK-700(大日本インキ化学工業株式会社製、重量平均分子量約70000、固形分水酸基価48、不揮発分約50%)が約100部、スミマルM-100C(住友化学工業株式会社製、不揮発分約100%)が約15部、ネイキュアー3525が約1.3部、チヌビン900が約1部、チヌビン292が約1部である。

【0028】

【実施例3】本実施例3の積層樹脂フィルムは、表面層1の樹脂組成物の配合液を下記のように変更する以外は、構造、寸法、及び製造方法等は、実施例1の場合と同様である。詳述すると、この実施例での表面層1用樹脂組成物の配合例(数値は重量部)は、重量平均分子量約45000なるヘキサフルオロプロピレン/エチルビニルエーテル/ベオバー9/アジピン酸モノビニル=50/15/20/15(重量比)共重合体の溶液(ベオバー9:オランダ国シェル社製の分岐脂肪酸のビニルエステル、溶剤は、トルエン/n-ブタノール=70/30重量比の混合溶剤、不揮発分約50%)が約100部、エポキシ当量170なるソルビトールポリグリシジルエーテルが約7.4部、ジアザビシクロオクタンが約0.6部、チヌビン900が約1部、チヌビン292が約1部である。

【0029】

【実施例4】この実施例4の積層樹脂フィルムも、表面層1用の樹脂組成物の混合液を下記のように変更する以外は、構造、寸法、及び製造方法等は、実施例1の場合と同様である。詳述すると、表面層1用樹脂組成物の配合例(数値は重量部)は、重量平均分子量約30000なるテトラフルオロエチレン/ビバリン酸ビニル/エチルビニルエーテル/トリメトキシシリルエチルビニルエーテル=40/25/15/20(重量比)共重合体の溶液(溶剤:トルエン/n-ブタノール=70/30重量比の混合溶剤、不揮発分:約50%)が約100部、そして、ジブチル錫ジアセテートが約0.5部、シーソーブ102(白石カルシウム株式会社製)が約1部である。

【0030】

【実施例5】この実施例5の積層樹脂フィルムも、表面層1用の樹脂組成物の混合液を下記のように変更する以外は、構造、寸法、及び製造方法等は、実施例1の場合と同様である。詳述すると、表面層1用樹脂組成物の配合例(数値は重量部)は、フルオネートK-700が約100部、重量平均分子量20,000のイソブチルメタアクリレート/n-ブチルアクリレート/ β -ヒド

ロキシエチルメタアクリレート=65/20/15(重量比)共重合体の溶液(溶剤はトルエン/酢酸ブチル=70/30重量比の混合溶剤、不揮発分約50%)が約30部、バーノックDN-980(大日本インキ化学工業株式会社製ポリソシアネート樹脂、不揮発分約75%、イソシアネート含有率約15.0%)が約26.4部、チヌビン900が約1部、チヌビン292が約1部である。

【0031】次に比較例について説明する。先ずこの比較例において、片面にコロナ放電処理が施された市販のテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルムのコロナ放電処理面に、シリコンコートした剥離紙に乾燥膜厚が約35 μ mになるように塗布されたアクリル系粘着剤を、貼り合わせてサンプルとした。このとき使用したアクリル系粘着剤と架橋剤は、配合及び乾燥について上述の各実施例と同様である。

*

*【0032】下記表1へ各実施例及び比較例の初期値(張り付け基板はABS)を示し(全光線透過率(%)はフィルム単体の透過率を測定した。)、表2へサンシャイン促進耐候性テスト(1000時間テスト後)の結果を示す。又表3へQUV促進耐候性テスト(1000時間テスト後)の結果を示す。表4は、張り付け基板をアルミニウムとした場合の初期値を示している。更に、表5へ、サンシャイン促進耐候性テスト(12000時間テスト後)を示す。各表において、サンプル1は実施例1の結果、サンプル2は実施例2の結果、サンプル3は実施例3の結果、サンプル4は実施例4の結果、サンプル5は実施例5の結果、サンプル0は比較例の結果、サンプルAはABS板の結果を示している。

【0033】

【表1】

処方	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5	サンプル0	サンプルA
試験項目							
全光線透過率	93	94	93	93	93	86	—
光沢度	87	83	83	85	84	67	82

【0034】

※ ※【表2】

処方	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5	サンプル0	サンプルA
試験項目							
光沢度	84	81	80	82	81	66	15
色差 ΔE^*	1.3	1.4	1.1	1.2	1.0	7.5	11.2
外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化あり 注1	変化あり 注2

※注1：基板の黄変、フィルムの収縮、エッジのリフティングが生じた。

※注2：黄変が生じた。

【0035】

【表3】

17

18

処方	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5	サンプル6	サンプルA
試験項目							
光 沢 度	85	82	83	84	83	67	20
色差 ΔE^*	1.7	1.8	1.5	1.6	1.7	30.9	16.6
外 観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化あり 注3	変化あり 注4

※注3：基板の黄変、フィルムの収縮、エッジのリフティングが生じた。

※注4：黄変が生じた。

【0036】

* * 【表4】

処方	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5
試験項目					
光 沢 度	146	144	145	146	145

【0037】

* * 【表5】

処方	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5
試験項目					
光 沢 度	135	133	133	134	136
色差 ΔE^*	2.9	2.7	2.9	2.9	2.8
外 観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし

【0038】尚、実施例及び比較例で行った試験の方法は、下記の通りである。全光線透過率については、分光光度計（島津製作所製）を用い、JISK-6718に準拠して測定した。光沢度については、デジタル変角光沢計（スガ試験機株式会社製）を用い、JISZ8741（鏡面光沢度測定方法）に規定する方法2（60度鏡面光沢）によって測定した。但し、アルミニウム基板に貼付したテストピースに関しては75度鏡面光沢によっ

て測定した。色相について、SMカラーコンピューター（スガ試験機株式会社製）を用い、JISZ8722の4.3.1の条件aの測定に準拠して色の測定を行った。色差については、CIE1976（ $L^*a^*b^*$ ）色空間において、次の数1によって計算した。

【0039】

【数1】

$$\Delta E_{\text{c.r.}} (L^* a^* b^*) = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{\frac{1}{2}}$$

【0040】第1促進耐候性試験（QUVウェザオメーター）については、積層樹脂フィルムを市販のABS板（新神戸電気株式会社製）に貼り付け、十分室温で放置した後、QUV（The Q-Panel Company：ザキューパネル社製）で促進試験を行った。このときの暴露条件は、ブラックパネル温度約60℃にてUV照射4時間及びブラックパネル温度約50℃にて結露約4時間を1サイクルとした。約1000時間経過時に測定し、外観検査として、変色、ふくれ、ひび割れ、スケールの発生、端のはがれ、腐食、汚染などを調べた。第2促進耐候性試験（サンシャインウェザオメーター）については、積層樹脂フィルムを市販のABS板（新神戸電気株式会社製）に貼り付け、十分室温で放置した後、デューサイクル・サンシャインスーパーロングライフウェザオメーター（スガ試験機株式会社製）を用い、JIS Z-9117の7.5の(2)に示す方法で暴露し測定した。約1000時間経過時に測定し、外観検査として、変色、ふくれ、ひび割れ、スケールの発生、端のはがれ、汚染などを調べた。表4の試験については、貼り付け基板をアルミニウムに変更し、促進時間を約12000時間とした以外は、上記第2促進耐候性試験の場合と、ほぼ同様である。

【0041】以下、試験及びその結果について総括する。キャストによる製法のため、フィルム外観は、均一にフラットであり、従来のフッ素系フィルム製品に見られるダイ筋、ピンホールは発生しない。各実施例のサンプルは、透明性（全光線率約93%）と優れた着色性を有している。従来のフッ素系フィルム製品は、フッ素含有率の関係で静電気が非常に発生しやすく、ゴミ、チリ等が付着して作業性が悪いが、本願発明に係るフィルムは、通常のマーキングフィルムと同様の作業が可能である。従来のフッ素系フィルム製品は、フィルム面にコロナ放電処理を行わなければ粘着剤の接着力が発現しない。従って、シート同志の継ぎ貼りのときに必要な重ね貼りの作業ができない。これを解決するためにコロナ放電処理を行ったとしても、その効果は経時に減少し、又、コロナ放電処理効果が十分に発揮されている間に使用されたとしても反対にフッ素フィルムの特徴である非粘着性を失ってしまうという問題が発生する。一方、本願発明に係るフッ素フィルムは、重ね貼りに何ら問題がなく使用が可能である。本願発明に係るフィルムは、紫外線を確実にカットするので、下層の保護を十分に果たすことが可能である。これに対して従来品は、既述の通り、UVAを含有させることができないので、フッ素フィルム自体は、十分に耐久性を保持しているにも

かかわらず、下層が劣化するという問題が生じる。この点を解決するために、粘着剤層にUVAを添加して紫外線カットを試みているが、フッ素フィルムと粘着剤の界面で粘着剤の劣化が起これ、粘着剤分子の切断、架橋反応が生じる。その結果粘着剤の性能が損なわれて、フィルムの剥離、収縮、めくれ上がり等の問題が生じてくる。このような問題点を本願発明の実施により解決された。更に、本願発明の実施にフッ素インキ（紀和化学工業株式会社製、FFシリーズ）を使用することにより、スクリーン印刷が可能となり、さまざまなデザインを付与することができる。これは、従来のフッ素フィルム製品がインキを密着させることができないのに比して、著しく優れた効果を得るものである。更に、必要な着色を施した本願発明に係るフィルムを、従来から市販されている再帰反射シート等に重ね刷りを行えば、印刷が不要となる。従来は、再帰反射シート等の表面にスクリーン印刷を行って各種デザイン物及び標識等の製作を行っていたが、シートの耐候性に比較して印刷インキの耐候性が悪く、どうしてもインキの変退色は避けられなかった。そのために、印刷後にクリヤーコート加工することが欠かせなかった。従ってこれらに二次加工を施すのに非常に手間がかかり、又少量のデザイン物のためにもその都度、スクリーンを作製しなくてはならず、コストも高くなった。このような点についても本願発明に係るフィルムは、コンピュータカットを施して、必要なデザイン物を作製することが容易に行え、人件費及びスクリーンの節約が可能となり、作業環境の向上をも実現し得るものである。

【0042】

【発明の効果】本願第1の発明の実施によって、屋外用の超高耐候性を有し且つ透明性に優れた積層樹脂フィルムを提供することが可能となった。このような積層樹脂シートは接着剤または粘着剤を介して或いは熱ラミネート等の手段により任意の対象物に装飾効果を与えると共に該対象物の屋外での耐候性を飛躍的に向上させることができる。又本願第2乃至第9の発明の実施によって、上記第1の発明において、表面層の特に優れたフィルムを提供することが可能となった。更に本願第10乃至第16の発明の実施によって、第1の発明において、下層の特に優れたフィルムを提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す略断面図である。

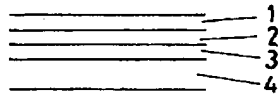
【符号の説明】

- 1 表面層
- 2 下層

(12)

特開平7-1683

【図1】



【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 2 部門第 4 区分
 【発行日】平成 13 年 1 月 16 日 (2001. 1. 16)

【公開番号】特開平 7-1683
 【公開日】平成 7 年 1 月 6 日 (1995. 1. 6)
 【年通号数】公開特許公報 7-17
 【出願番号】特願平 5-172758
 【国際特許分類第 7 版】

B32B 27/30
 【F I】
 B32B 27/30 D

【手続補正書】
 【提出日】平成 11 年 9 月 14 日 (1999. 9. 14)

【手続補正 1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】全文
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【書類名】 明細書
 【発明の名称】 積層樹脂フィルム
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面層 (1) と、少なくとも 1 つ以上の層を持った下層 (2) とを有してなり、表面層 (1) と下層 (2) とは積層されることにより一枚のフィルムを形成するものであり、上記表面層 (1) は、フッ素系樹脂フィルムにて形成され、上記下層 (2) をなす層のうち少なくとも 1 つは、ウレタン系樹脂層であることを特徴とする積層樹脂フィルム。

【請求項 2】 上記フッ素系樹脂フィルムは、溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体から形成されたものであることを特徴とする請求項 1 記載の積層樹脂フィルム。

【請求項 3】 上記フッ素系樹脂フィルムは、溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体と溶剤可溶なアクリル系重合体から形成されたものであることを特徴とする請求項 1 記載の積層樹脂フィルム。

【請求項 4】 上記フッ素系樹脂フィルムは、反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体から形成されたものであることを特徴とする請求項 1 記載の積層樹脂フィルム。

【請求項 5】 上記フッ素系樹脂フィルムは、反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体と、この反応性官能基と反応する硬化剤及び／又は硬化触媒との反応により形成されたものであることを特徴とする請求項 1 記載の積層樹脂フィルム。

【請求項 6】 上記フッ素系樹脂フィルムは、反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重

合体と、この反応性官能基と同一の反応性官能基を有するアクリル系重合体と、この反応性官能基と反応する硬化剤及び／又は硬化触媒との反応により形成されたものであることを特徴とする請求項 1 記載の積層樹脂フィルム。

【請求項 7】 上記反応性官能基は、水酸基、エポキシ基、カルボキシ基、シリルオキシカルボニル基のうち、少なくとも 1 つを有するものであることを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 又は請求項 6 記載の積層樹脂フィルム。

【請求項 8】 上記硬化剤は、ポリイソシアネート、ブロックイソシアネート、アミノ樹脂、ポリエポキシ化合物、ポリアミン化合物、ポリカルボキシ化合物、ポリシリルオキシカルボニル化合物のうち、少なくとも 1 つを有するものであることを特徴とする請求項 5 又は請求項 6 又は請求項 7 記載の積層樹脂フィルム。

【請求項 9】 上記フッ素系樹脂フィルムは、紫外線吸収剤及び／又は酸化防止剤を含有するものであることを特徴とする請求項 1 記載の積層樹脂フィルム。

【請求項 10】 上記ウレタン系樹脂層は、高分子量ジオールとポリイソシアネートとを重合させることによって得られるポリウレタン樹脂からなることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 又は請求項 3 又は請求項 4 又は請求項 5 又は請求項 6 又は請求項 7 又は請求項 8 又は請求項 9 記載の積層樹脂フィルム。

【請求項 11】 上記高分子量ジオールは、平均分子量約 600～約 5000 の高分子量ジオールであることを特徴とする請求項 10 記載の積層樹脂フィルム。

【請求項 12】 上記ポリイソシアネートは、脂肪族及び／又は脂環族ジイソシアネートであることを特徴とする請求項 10 又は請求項 11 記載の積層樹脂フィルム。

【請求項 13】 上記ウレタン系樹脂フィルムは、高分子量ジオールとポリイソシアネートとイソシアネート基と反応する基を 2 個以上有する低分子の化合物を重合させることによって得られるポリウレタン樹脂からなることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 又は請求項 3 又は

請求項4又は請求項5又は請求項6又は請求項7又は請求項8又は請求項9記載の積層樹脂フィルム。

【請求項14】 上記高分子量ジオールは、平均分子量約600～約5000の高分子量ジオールであり、上記ポリイソシアネートは、脂肪族及び／又は脂環族ジイソシアネートであり、上記イソシアネート基と反応する基を2個以上有する低分子の化合物が平均分子量約200以下の低分子量ジアミンであることを特徴とする請求項13記載の積層樹脂フィルム。

【請求項15】 上記ウレタン系樹脂フィルムは、紫外線吸収剤及び／又は酸化防止剤を含有するものであることを特徴とする請求項1又は請求項2又は請求項3又は請求項4又は請求項5又は請求項6又は請求項7又は請求項8又は請求項9記載の積層樹脂フィルム。

【請求項16】 上記ウレタン系樹脂フィルムは、約30 kg/cm²～約600 kg/cm²の範囲内にある100%伸長時引張り強度を有するものであることを特徴とする請求項1又は請求項2又は請求項3又は請求項4又は請求項5又は請求項6又は請求項7又は請求項8又は請求項9又は請求項15記載の積層樹脂フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本願発明は、積層樹脂フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、屋外用のフィルムとして、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フッ素系樹脂等の各種合成樹脂を主成分とするフィルムが使用されてきた。しかし塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂等を主成分とするフィルムでは、比較的短期間の暴露により光沢低下、クラックの発生や、汚染され易い、といった欠点があり、長期耐久性は期待できなかった。又、フッ素系樹脂フィルムに関しては、その樹脂フィルム自体の耐候性は問題なく長期使用が可能であったが、その製法上高温加熱が必要とされ、樹脂に添加された紫外線吸収剤はほとんど昇華し、製造されたフィルム内部には存在しないという事態が生じる欠点があった。このためフッ素系フィルムが問題なく長期耐候性を保持しているにも関わらず、このフッ素系フィルムの下層例えば、粘着剤、印刷インキ、粘着対象物の表面樹脂等の紫外線による劣化を防ぐことができず、市場で大きな問題となっていた。又、それらのフッ素系フィルムは、アクリル系樹脂フィルム等と比較して透明性が劣り、又顔料分散性に劣るため透明性に優れた着色フィルムを製造することも困難であった。その上フッ素系樹脂は、その特性上外部との相互作用が極めて小さな表面が形成されるため非粘着性を示す。それ故、任意の対象物に貼着するために粘着剤、接着剤等をフッ素フィルムに被着させるには、このフッ素フィルムの表面にコロナ放電等の物理的処理を施す必要があった。コロナ放電処理は電極とロールの間にフィ

ルムを通し、高電圧を印加してコロナ放電を発生する方法であるが、適性な装置の選定に加えて電極近傍の雰囲気安定性に充分留意しなければ、安定した強固な接着を得ることが難しい等の問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 これらの欠点を解決するため、フッ素系樹脂と低温で溶融可能な樹脂と共押し出しして積層フィルムにした製品も市販されている。これは、この低温溶融可能な樹脂層に紫外線吸収剤を添加して、被着体表面を紫外線から保護し、またこの低温溶融可能な樹脂そのものにホットメルト接着剤の機能を付与して上記の欠点を解決しようとしたものである。しかし、紫外線が表面側のフッ素樹脂層を透過してしまうため、この低温溶融可能な樹脂層が、紫外線により劣化し、積層フィルムとしての耐久性を十分に発揮することができなかった。結局、このような従来の技術では、表面層の耐久性と、その下層の耐久性とを両立させることは困難であると諦められていた。本願発明は、上記課題の解決を目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本願発明はフッ素系樹脂フィルムとポリウレタン系樹脂フィルムからなる屋外用の超耐候性を有し且つ透明性に優れた積層樹脂フィルムを提供するものであり、このような積層樹脂シートは接着剤または粘着剤を介して或いは熱ラミネート等の手段により任意の対象物に装飾効果を与えると共にこの対象物の屋外での耐候性を飛躍的に向上させることができる。即ち、本願第1の発明に係る積層樹脂フィルムは、表面層1と、少なくとも1つ以上の層を持った下層2とを有してなり、表面層1と下層2とは積層されることにより一枚のフィルムを形成するものであり、上記表面層1は、フッ素系樹脂フィルムにて形成され、上記下層2をなす層のうち少なくとも1つは、ウレタン系樹脂層であることを特徴とするものである。本願第2の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1の発明にあって、フッ素系樹脂フィルムが、溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体から形成されたものであることを特徴とするものである。本願第3の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1の発明にあって、フッ素系樹脂フィルムが、溶剤可溶なフルオロオレフィン系共重合体と溶剤可溶なアクリル系重合体から形成されたものであることを特徴とするものである。本願第4の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1の発明にあって、フッ素系樹脂フィルムが、反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体から形成されたものであることを特徴とするものである。本願第5の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1の発明にあって、フッ素系樹脂フィルムが、反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体と、この反応性官能基と反応する硬化剤又は硬化触媒或いはこの双方との反応により形

成されたものであることを特徴とするものである。本願第6の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1の発明にあって、フッ素系樹脂フィルムが、反応性官能基を有する溶剤に可溶なるフルオロオレフィン系共重合体と、この反応性官能基と同一の反応性官能基を有するアクリル系重合体と、この反応性官能基と反応する硬化剤又は硬化触媒或いはこの双方との反応により形成されたものであることを特徴とするものである。本願第7の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第4又は第5又は第6の発明にあって、反応性官能基が、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、シリルオキシカルボニル基のうち、少なくとも1つを有するものであることを特徴とするものである。本願第8の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第5又は第6又は第7の発明にあって、硬化剤が、ポリイソシアネート、ブロックイソシアネート、アミノ樹脂、ポリエポキシ化合物、ポリアミン化合物、ポリカルボキシ化合物、ポリシリルオキシカルボニル化合物のうち、少なくとも1つを有するものであることを特徴とするものである。本願第9の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1の発明にあって、フッ素系樹脂フィルムが、紫外線吸収剤又は酸化防止剤或いはこの双方を含有するものであることを特徴とするものである。本願第10の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1乃至第9のいずれかの発明にあって、ウレタン系樹脂層が、高分子量ジオールとポリイソシアネートとを重合させることによって得られるポリウレタン樹脂からなることを特徴とするものである。本願第11の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第10の発明にあって、高分子量ジオールは、平均分子量約600～約5000の高分子量ジオールであることを特徴とするものである。本願第12の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第10又は第11の発明にあって、ポリイソシアネートが、脂肪族又は脂環族ジイソシアネート或いはこの双方を含むものであることを特徴とするものである。本願第13の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1乃至第9のいずれかの発明にあって、ウレタン系樹脂フィルム2が、高分子量ジオールとポリイソシアネートとイソシアネート基と反応する基を2個以上有する低分子の化合物を重合させることによって得られるポリウレタン樹脂からなることを特徴とするものである。本願第14の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第13の発明にあって、高分子量ジオールが、平均分子量約600～約5000の高分子量ジオールであり、上記ポリイソシアネートが、脂肪族又は脂環族ジイソシアネート或いはこの双方を含むものであり、上記イソシアネート基と反応する基を2個以上有する低分子の化合物が平均分子量約200以下の低分子量ジアミンであることを特徴とするものである。本願第15の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1乃至第9のいずれかの発明にあって、ウレタン系樹脂フィルムが、紫外線吸収剤又は酸化防止剤或いはこの双方を含有

するものであることを特徴とするものである。本願第16の発明に係る積層樹脂フィルムは、上記第1乃至第9又は第15のいずれかの発明にあって、ウレタン系樹脂フィルム2が、約30 kg/cm²～約600 kg/cm²の範囲にある100%伸長時の引張り強度を有するものであることを特徴とするものである。

【0005】本願発明は、鋭意研究を重ねた結果、表面層1としてフッ素系樹脂フィルムを、下層2にウレタン系樹脂フィルムを使用することにより極めて耐久性に優れた透明性、着色性にも優れた上、表面フッ素系樹脂層で確実に紫外線を遮断できる積層樹脂フィルムが得られることが見いだされ、完成するに至った。即ち本願発明は、上記の通り、フッ素系樹脂フィルムからなる表面層に、ウレタン系樹脂層を積層することにより積層樹脂フィルムを形成するものである。

【0006】上記表面層1をなすフッ素系樹脂フィルムは、厚さ約0.5～300 μmで全光線透過率が約50%以上であり、上記下層2をなすウレタン系樹脂層は、厚さ約1～500 μmで100%伸長時の引張り強度が約30 kg/cm²～600 kg/cm²の範囲にある。従って、このような数値特性を得るべく、本願発明に係る積層樹脂フィルムは、表面層1が、フッ素系樹脂フィルムにて形成され、その厚さは約0.5～300 μmに調整され、特に好ましくは約2～200 μmに、最も好ましくは約3～100 μmに調整されるのが適当である。上記厚さが約0.5 μm未満の場合は、下層の保護の為に紫外線遮断効果が乏しく又、長期使用の為にフィルム強度も乏しく好ましくない。又上記厚さが約300 μmを越える場合は、均一でフラットなフィルムを形成するのが困難になる。その上剛直性が増し、作業性が悪くなり、コストも高くなるため、好ましくない。又、表面層1は、全光線透過率が約50%以上、好ましくは約60%以上更に好ましくは70%以上になるように調整される。全光線透過率が50%未満の場合は、下地の鮮映性が損なわれ、透明着色性を損なうので好ましくない。下層2をなすウレタン系樹脂層は、その厚さが約1～500 μmに調整され、好ましくは約2～400 μmに、特に好ましくは約3～300 μmに調整されるのが適当である。上記厚さが約1 μm未満の場合には、着色層として使用するに際し、顔料の含有率が高くなり過ぎ、ウレタンの特長である強伸性が低下して好ましくなく、又、500 μmを越える場合は、均一でフラットなフィルムを形成するのが困難になる。その上、コストも高くなるため、好ましくない。又、下層2は、100%伸長時の引張り強度が約30 kg/cm²～600 kg/cm²、好ましくは約40 kg/cm²～500 kg/cm²、特に好ましくは約50 kg/cm²～400 kg/cm²に調整されるのが適当である。100%伸長時の引張り強度が約30 kg/cm²未満の場合は、フィルムの腰がなくなる上に、フィルムのブロッキング等が生じて好ましくない。約600 kg/cm²

を越える場合は、フィルムの剛直性が増し、曲面等の3次元貼り適性が低下して好ましくない。

【0007】表面層1として使用されるフィルムは、フルオロオレフィン類をフッ素モノマー成分として得られるフッ素系樹脂を主成分とするものであり、このようなフッ素系樹脂の具体的なものとしては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体のようなフルオロオレフィン類の単独重合体あるいはフルオロオレフィン類の共重合体に加えて、各種フルオロオレフィン類とフルオロオレフィン以外の単量体類との共重合体が挙げられる。

【0008】これらのうち、汎用溶剤に対する溶解性が良くフィルムを製造する上での作業上の点からすれば、フルオロオレフィン類の共重合体あるいはフルオロオレフィン類とフルオロオレフィン以外の単量体との共重合体が特に好ましい（以下、これらをフルオロオレフィン系共重合体とも称する）。このような、フルオロオレフィン系共重合体を調整するに際して使用されるフルオロオレフィンの具体的なものとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよび $C_1 \sim C_{18}$ なる（パー）フルオロアルキルトリフルオロビニルエーテル等が挙げられる。これらのフルオロオレフィンを2種以上共重合することによりフルオロオレフィン類のみを単量体成分とする共重合体を得られる。又、前記フルオロオレフィン類とこれらと共重合可能な単量体類との共重合により溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体を調整することができる。このフルオロオレフィン類と共重合可能なビニル系単量体の具体的なものとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル等のアルキル若しくはシクロアルキルビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、パーサイフク酸ビニル、安息香酸ビニル、*p*-*t*-ブチル安息香酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、酢酸イソプロペニル等のカルボン酸ビニルエステル類、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する単量体類、アクリル酸、メタアクリル酸の如カルボキシル基を含有する単量体類、*N*、*N*-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N*、*N*-ジメチルアミノエチルビニルエーテルの如きアミノ基を有する単量体類、グリシジルビニルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート等の如きエポキシ基を有する単量体類、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、2-トリメトキシエチルビニル

エーテル、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの如き加水分解性シリル基を有する単量体類、2-トリメチルシリルオキシエチルビニルエーテル、4-トリメチルシリルオキシブチルビニルエーテルの如きシリルオキシ基を有するビニル系単量体類、トリメチルシリル（メタ）アクリレート、ビニル-5-トリメチルシリルオキシカルボニルペンタノエートの如きシリルオキシカルボニル基を有する単量体類、更にエチレン、プロピレン、塩化ビニル、各種アルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。このような単量体のうち、共重合性、塗膜性能等の点から、官能基を有しないビニルエステルやビニルエーテル類を必須成分として使用することが特に好ましく、更に、必要に応じて前記した如き反応性官能基を有する単量体を共重合すれば良い。

【0009】本発明を実施するに当たって用いられるフルオロオレフィンとフルオロオレフィン以外の単量体との共重合体として好適なものとしては、フルオロオレフィン約15～70重量%、反応性官能基を含有するビニル系単量体約0～30重量%及び、これらと共重合可能な他の単量体類約5～85重量%を共重合して成るものである。フルオロオレフィンの使用量が約15重量%未満では耐久性と防汚効果が不充分であるし、約70重量%を越えると汎用溶剤への溶解性が低下して作業性を悪くするので好ましくない。又使用される共重合体の重量平均分子量としては、作業性とフィルムの耐久性の点から、約5000～400000、更には、約7000～300000の範囲内にあることが好ましい。

【0010】このようなフルオロオレフィン系共重合体の具体的なものあるいは調整方法の具体例は、特開昭53-96088、特開昭57-34107、特開昭59-102962、特開昭61-113607、特開昭61-57609、特開昭61-141713、特開昭62-84137、特開昭62-185740、特開昭64-29450号公報等に記載されている通りである。又、本発明で使用されるフルオロオレフィン系共重合体の調整方法として、予め調整したフルオロオレフィンとカルボン酸ビニルエステルを必須成分とする共重合体を加水分解して水酸基を有する重合体に変換したり、水酸基を有するフルオロオレフィン系重合体に2塩基酸無水物を付加することによりカルボキシ基を有する重合体に変換したりする方法も採用できる。

【0011】前述のフルオロオレフィン系重合体のうち反応性官能基として水酸基を含有する共重合体の市販品の代表的なものには、大日本インキ化学工業株式会社製フルオネートK-700、K-701、K-702、K-703、K-704、旭硝子株式会社製ルミフロンLF-100、LF-200、LF-300、LF-400、LF-500、LF-600、セントラル硝子株式会社製セラルコートA-101B、A-201TB、A-100TMBなどがある。

【0012】本願発明の積層樹脂フィルムの表面層1であるフッ素系樹脂フィルムは、前述の通りフルオロオレフィン系共重合体とアクリル系重合体から調整することもできる。ここにいうアクリル系重合体とは、アクリル酸エステル若しくはメタアクリル酸エステルを必須成分とする単独重合体または共重合体であり、前記した如き反応性官能基を有するもの及び有しないもののいずれもが使用可能である。このアクリル系重合体としては公知慣用の各種のものが使用できるが、耐久性及び作業性の点から、重量平均分子量として約5000～40000さらには約7000～300000を有するものが特に好ましい。表面層用の樹脂として前記した通りフルオロオレフィン系共重合体とアクリル系重合体を併用する場合には、前者と後者の比率は重量比で、約30:70～約98:2、更に好ましくは約40:60～約95:5の範囲内にあることが望まれる。アクリル系重合体の使用量が約2%未満では付与したいアクリル系重合体の特性が発揮されないし、約70重量%を越えると耐久性と防汚効果が不充分となるので好ましくない。

【0013】本願発明の積層樹脂フィルムを形成するに際して、フルオロオレフィン系共重合体及びアクリル系重合体は有機溶剤に溶解した形で使用される。フルオロオレフィン系共重合体もしくはブレンドされるアクリル系重合体が前記した如き反応性官能基を有する場合には、硬化剤として当該反応性官能基と反応する官能基を有するものを配合することもできる。反応性官能基として加水分解性シリル基を有する場合には、酸類、塩基あるいは各種有機錯化合物の硬化触媒を配合できる。又、既述の通り、硬化剤を配合させる場合にも、硬化反応を促進するに適した触媒を添加することもできる。フルオロオレフィン系共重合体の反応性官能基が水酸基若しくはシリルオキシ基の場合には、ポリイソシアネート、ブロックポリイソシアネート、アミノ樹脂、金属アルコキシド若しくは金属キレート化合物等を、又反応性官能基がエポキシ基の場合には、ポリカルボキシ化合物、ポリシリルオキシカルボニル化合物、ポリアミン化合物等を、更に反応性官能基がカルボキシ基若しくはシリルオキシカルボニル基の場合には、ポリエポキシ化合物、エポキシシラン化合物、金属キレート化合物等を、又更に反応性官能基がアミノ基の場合には、ポリエポキシ化合物もしくはエポキシシラン化合物を、硬化剤として配合できる。フルオロオレフィン系共重合体或いはフルオロオレフィン系共重合体とアクリル系共重合体のブレンド物に硬化剤としてアミノ樹脂を配合する場合には、前記ベース樹脂成分約100重量部に対してアミノ樹脂を約5～100重量部好ましくは約10～60部配合すれば良い。

【0014】又、アミノ樹脂以外の硬化剤を配合する場合には、フルオロオレフィン系共重合体あるいはフルオロオレフィン共重合体とアクリル系重合体ブレンド物中

の反応性官能基1当量に対して硬化剤中の官能基が約0.2～2.5当量、更に好ましくは約0.5～1.5当量の範囲内となる様に硬化剤を配合すれば良い。

【0015】前述した表面層1を形成せしめたるために使用される組成物には、紫外線吸収剤又は酸化防止剤或いはこれら双方を添加して表面層に、これらを含ませしめることにより長期耐久性をいっそう向上させることができる。このような紫外線吸収剤としては公知慣用のものを使用でき、代表的なものとしてはヒドロキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、シュウ酸アニリド系化合物、不飽和ニトリル系化合物等が挙げられる。酸化防止剤の代表的なものとしては、ヒンダードアミン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物等があり、これらの使用が適当である。

【0016】又、有機溶剤としては従来の周知のものが使用可能であり、具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート等のエステル系、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族もしくは脂環族炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン系溶剤類等が挙げられる。これらのうち、硬化剤にポリイソシアネート化合物を使用する場合には、アルコール系溶剤の使用は避けなければならない。

【0017】図1に示すように、表面層1と下層2とを有する本願の発明の積層樹脂フィルムにおいて、下層2を構成する樹脂フィルムは、ポリウレタン系樹脂で形成される。ポリウレタン系樹脂としてはポリオールとポリイソシアネートとを反応せしめることにより得られるポリウレタン樹脂からなる樹脂組成物であれば良い。更に、イソシアネート基と反応する基を2個以上有する低分子の化合物を鎖伸長剤として、使用すればより好適である。本願発明に使用されるポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールの単独或いはこれらの混合物が適当である。又特に好適なポリオールとしては、高分子量ジオールが掲げられる。高分子量ジオールとして用いられるものとしては、ポリエステル系ジオール、ポリエーテル系ジオールの単独あるいはこれらの混合物が使用できる。

【0018】使用に適したポリエステル系ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3,3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、ジエチレング

リコール、シクロヘキサノール、4-ジオール、シクロヘキサノール、4-ジメタノール等の1種又は2種以上のジオールと、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のジカルボン酸の1種又は2種との縮合物などである。

【0019】前記ジオールを開始剤とする γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の開環重合物も挙げられる。更にまたポリ(ヘキサメチレンカーボネート)ジオール等のポリ炭酸エステルジオールも挙げられる。ポリエーテル系ジオールとしては、ポリエステル系ジオールの項で前記したジオールを開始剤とするエチレンオキサイドの単独あるいは2種以上の開環重合物などである。又テトラヒドロフランの開環重合物も、使用可能なものとして挙げられる。特に上記したジオールのうち数平均分子量が約600~5000の高分子量ジオールが好適である。一方において、数平均分子量が約600未満であると塗膜が硬くなりすぎ、又ウレタン樹脂を重合する上で必要とするジオールのモル数が増加し、それとともにイソシアネート量も増加するので、結晶性が上がり塗膜が失透すると共に溶剤への溶解性も低下し、フィルム加工上の作業性も悪くなる。又、数平均分子量が約5000を越えると塗膜の強度が極端に低下し、積層フィルムの加工適性が悪くなる。さらに上記した数平均分子量約600~5000の高分子量ジオールの中で耐光性、耐加水分解性が優れる点でポリ(アルキレンカーボネート)ジオールを用いれば好適である。

【0020】イソシアネート基と反応する基を2個以上有する低分子の化合物としてはポリオールやポリアミンの1種又は2種以上の混合物が使用できる。とりわけ鎖伸長剤において、好適な低分子の化合物としては、ジオールやジアミン類が挙げられる。このジオールとして適当なものは、例えば、エチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサノール、4-ジメタノール等である。又このジアミン類として適当なものは、エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン、N,N'-ジアミノピペラジン、2-メチルピペラジン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を併用できる。更にはモノイソシアネート、3官能以上のイソシアネートを用いてもよい。上述の鎖伸長剤のなかでも、とりわけ数平均分子量が約200以下の低分子量ジアミンが好適である。数平均分子量が約200を越えるとウレタン樹脂の凝集力が低下し、ウレタン樹脂の特長である強伸度が出なくなり好ましくない。

【0021】ポリイソシアネートとしては例えば、トリ

レンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサノジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族或いは脂環族ジイソシアネートやトリフェニルメタントリイソシアネート、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート、カルボジイミド基を含むポリイソシアネート、アルファネート基を含むポリイソシアネート、イソシアヌレート基を含むポリイソシアネートなどが適切である。更に上述のポリイソシアネートの中でも、耐候性等がすぐれる点で脂肪族或いは脂環族ジイソシアネートがより好適である。上記したポリウレタン系樹脂は、有機溶剤中で溶液重合することにより得られる。

【0022】有機溶剤としては、ジメチルフォルムアミド、セロソルブアセテート、酢酸エチル、メチルエチルケトン、トルエン、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、シクロヘキサノール等の有機溶剤を使用することができる。溶液反応は、通常有機溶剤中で、必要に応じて触媒の存在下、約50~120℃の反応温度で、5~10時間行われる。上記反応において高分子量ジオールとイソシアネートと鎖伸長剤の反応順序も特に制限されないが、通常高分子量ジオールとジイソシアネートとをイソシアネート基過剰の条件で反応せしめて、末端イソシアネート基のウレタンプレポリマーを得、これと鎖伸長剤を反応させる方法が採用されることが多い。ジオールとジイソシアネート、必要に応じて用いられる鎖伸長剤の反応割合は特に制限されないが、通常ジオールと鎖伸長剤の合計活性水素原子量を1.00当量としたとき、約0.95~1.10当量となる重量割合である。

【0023】ポリウレタン樹脂を製造するに際し、必要ならば触媒及び安定剤を使用することができる。触媒としては例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、モルホリン等の含窒素化合物、酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸錫等の金属塩、ジブチル錫ジウレートの如き有機金属化合物が挙げられる。安定剤としては、置換ベンゾトリアゾール類などの紫外線に対する安定剤、フェノール誘導体などの熱酸化に対する安定剤などを加えることができる。これらの触媒や安定剤は、ポリウレタン樹脂を製造する際に任意の段階で加えることができる。本願発明に、使用可能なポリウレタン系樹脂には、紫外線吸収剤又は酸化防止剤或いはこの双方を添加して長期耐久性をいっそう向上させることができる。このような紫外線吸収剤としては、従来周知のものが使用でき、代表的なものとしてはヒドロキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、シュウ酸アニリド系化合物、不飽和ニトリル系化合物等が挙げられる。酸化防止剤の

代表的なものとしてはヒンダードアミン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物等がある。更に本発明に使用可能なポリウレタン系樹脂には、必要に応じて加水分解防止剤、顔料、染料、増粘剤、消泡剤、界面活性剤、帯電防止剤、難燃剤、消臭剤、分散剤、粘着付与剤樹脂、充填剤、架橋剤等を添加することができる。尚、本発明では上記ポリウレタン樹脂と共に、必要ならば通常用いられているその他の樹脂、例えばポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、塩化ビニル-プロピオン酸ビニル系共重合体、ポリビニルブチラール系樹脂、繊維素系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂、ポリアミド樹脂、アミノ樹脂、アクリル樹脂等を併用することもできる。又、上記ポリウレタン樹脂の数平均分子量は、通常約5000~100000、中でも約2000~50000であることが好ましい。

【0024】図1に示される積層樹脂フィルムの製造は、第1工程にて、ポリエチレンテレフタレートフィルムや工程紙の如き支持フィルム上に乾燥膜厚が約0.5~300 μm 、好ましくは約2~200 μm 、更に好ましくは約3~100 μm になるように、前記表面層1用の塗料を塗布し、未乾燥の状態で、あるいは常温もしくは加熱により乾燥する。次に第2工程において、前記下層フィルム用の塗料を乾燥膜厚約1~500 μm 好ましくは約2~400 μm になるように塗布し、常温もしくは加熱により乾燥する。この第1及び第2工程によって、積層樹脂フィルムの製造がなされる。又、上記第1及び第2工程における塗料塗布後の乾燥条件は、塗料原料として使用されるベース樹脂の種類、ベース樹脂中の反応性官能基の種類、硬化剤の種類、および溶剤の種類に応じて適宜決定される。上記各工程における塗料の塗布は、スプレー塗装によっても良いし、ナイフコーター、コンマコーター、ロールコーター、リバースロールコーター、フローコーター等の通常用いられる塗装装置を使用して行うこともできる。また本発明の積層樹脂フィルムの各層を形成するために使用される塗料として顔料を含まないクリアー塗料を使用することにより着色のない積層樹脂フィルムが得られるが、図1の表面層1及び下層2を形成する塗料として顔料含む着色塗料を使用することにより着色した積層樹脂フィルムを得ることができる。このような着色塗料を得る際に使用される顔料としては、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドンレッドもしくはハンザイエローのような有機系顔料や酸化鉄レッド、酸化鉄イエロー、チタンホワイト、コバルトブルーの如き無機系顔料等公知慣用のものが適している。

【0025】上記工程を経て得られる本願発明に係る積層樹脂フィルムは、前述の通り下層のウレタン系樹脂フィルムが形成された後、このウレタン系樹脂フィルムに重ねて粘着剤層又は接着剤層を形成し、更に、必要に

じてこの粘着剤層3又は接着剤層4等に剥離紙を貼合せて、最終製品とすることもできる(図1)。以下に本願発明の実施例について、具体的に説明するが、記載の数値は特に断りのない限り基準的なものであり、このような数値に限定するものではない。

【0026】

【実施例1】図1に示す表面層1用の樹脂組成物を調整するに当り、フッ素樹脂としてフルオネートK-703(大日本インキ化学工業株式会社製、重量平均分子量40000、固形分水酸基価72、不揮発分約60%)、硬化剤としてアミノ樹脂スーパーベッカミンJ-820-60(大日本インキ化学工業株式会社製、不揮発分約60%)、硬化触媒としてネイキュアー3525(楠本化成株式会社製)、紫外線吸収剤としてチヌビン900(チバガイギー社製)、酸化防止剤としてチヌビン292(チバガイギー社製)を使用した。この実施例1における表面層1用樹脂組成物の配合例(数値は重量部)を掲げると、フルオネートK-703が約100部、スーパーベッカミンJ-820-60が約30部、ネイキュアー3525が約2部、チヌビン900が約1部、チヌビン292が約1部である。そして、前記組成物を支持フィルムに乾燥膜厚が約20 μm になる様に塗布し、約140℃で約10分間加熱乾燥を行い、表面層1用のフィルムを得た。続いて上記表面層1フィルム側にポリカーボネート系無黄変型ウレタン樹脂NY-331(大日本インキ化学工業株式会社製、不揮発分約25%、溶剤DMF、100%モジュラス約55 kg/cm^2)を用い、乾燥膜厚が約20 μm になるように塗布し、約140℃で約10分間加熱乾燥を行った。こうして得られた積層樹脂フィルムの表面に、図1へ示す通り、アクリル系粘着剤ファインタックSPS-1016(大日本インキ化学工業株式会社製)約100重量部と架橋剤ファインタックTA-101-K約2重量部の混合溶液を塗布し、乾燥して厚さ約35 μm の粘着剤層3を形成し、さらに、この粘着剤層に塗布面をシリコンコートした剥離紙4を貼り合わせて最終製品とした。

【0027】

【実施例2】この実施例2において、積層樹脂フィルムは、表面層1の樹脂組成物の配合液を下記のように変更する以外は、構造、寸法、及び製造方法等は、前記実施例1の場合と同様である。詳述すると、この実施例2での表面層1用樹脂組成物の配合例(数値は重量部)は、フルオネートK-700(大日本インキ化学工業株式会社製、重量平均分子量約70000、固形分水酸基価48、不揮発分約50%)が約100部、スミマルM-100C(住友化学工業株式会社製、不揮発分約100%)が約15部、ネイキュアー3525が約1.3部、チヌビン900が約1部、チヌビン292が約1部である。

【0028】

【実施例3】本実施例3の積層樹脂フィルムは、表面層1の樹脂組成物の配合液を下記のように変更する以外は、構造、寸法、及び製造方法等は、実施例1の場合と同様である。詳述すると、この実施例での表面層1用樹脂組成物の配合例（数値は重量部）は、重量平均分子量約45000なるヘキサフルオロプロピレン/エチルビニルエーテル/ベオパー9/アジピン酸モノビニル=50/15/20/15（重量比）共重合体の溶液（ベオパー9：オランダ国シェル社製の分岐脂肪酸のビニルエステル、溶剤は、トルエン/n-ブタノール=70/30重量比の混合溶剤、不揮発分約50%）が約100部、エポキシ当量170なるソルビトールポリグリシジルエーテルが約7.4部、ジアザビスクロオクタンが約0.6部、チヌビン900が約1部、チヌビン292が約1部である。

【0029】

【実施例4】この実施例4の積層樹脂フィルムも、表面層1用の樹脂組成物の混合液を下記のように変更する以外は、構造、寸法、及び製造方法等は、実施例1の場合と同様である。詳述すると、表面層1用樹脂組成物の配合例（数値は重量部）は、重量平均分子量約30000なるテトラフルオロエチレン/ビバリン酸ビニル/エチルビニルエーテル/トリメトキシシリルエチルビニルエーテル=40/25/15/20（重量比）共重合体の溶液（溶剤：トルエン/n-ブタノール=70/30重量比の混合溶剤、不揮発分：約50%）が約100部、そして、ジブチル錫ジアセテートが約0.5部、シーソープ102（白石カルシウム株式会社製）が約1部である。

【0030】

【実施例5】この実施例5の積層樹脂フィルムも、表面層1用の樹脂組成物の混合液を下記のように変更する以外は、構造、寸法、及び製造方法等は、実施例1の場合と同様である。詳述すると、表面層1用樹脂組成物の配合例（数値は重量部）は、フルオネート K-700が*

*約100部、重量平均分子量20,000のイソブチルメタアクリレート/n-ブチルアクリレート/ β -ヒドロキシエチルメタアクリレート=65/20/15（重量比）共重合体の溶液（溶剤はトルエン/酢酸ブチル=70/30重量比の混合溶剤、不揮発分約50%）が約30部、バーノックDN-980（大日本インキ化学工業株式会社製ポリイソシアネート樹脂、不揮発分約75%、イソシアネート含有率約15.0%）が約26.4部、チヌビン900が約1部、チヌビン292が約1部である。

【0031】次に比較例について説明する。先ずこの比較例において、片面にコロナ放電処理が施された市販のテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルムのコロナ放電処理面に、シリコーンコートした剥離紙に乾燥膜厚が約35 μ mになるように塗布されたアクリル系粘着剤を、貼り合わせてサンプルとした。このとき使用したアクリル系粘着剤と架橋剤は、配合及び乾燥について上述の各実施例と同様である。

【0032】下記表1へ各実施例及び比較例の初期値（張り付け基板はABS）を示し（全光線透過率（%）はフィルム単体の透過率を測定した。）、表2へサンシャイン促進耐候性テスト（1000時間テスト後）の結果を示す。又表3へQUV促進耐候性テスト（1000時間テスト後）の結果を示す。表4は、張り付け基板をアルミニウムとした場合の初期値を示している。更に、表5へ、サンシャイン促進耐候性テスト（12000時間テスト後）を示す。各表において、サンプル1は実施例1の結果、サンプル2は実施例2の結果、サンプル3は実施例3の結果、サンプル4は実施例4の結果、サンプル5は実施例5の結果、サンプル0は比較例の結果、サンプルAはABS板の結果を示している。

【0033】

【表1】

処方	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5	サンプル0	サンプルA
試験項目							
全光線透過率	93	94	93	93	93	86	—
光 沢 度	87	83	83	85	84	67	82

【0034】

【表2】

表2

処方	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5	サンプル0	サンプルA
試験項目							
光 沢 度	84	81	80	82	81	66	15
色差 ΔE^*	1.3	1.4	1.1	1.2	1.0	7.5	11.2
外 観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化あり 注1	変化あり 注2

※注1：基板の黄変、フィルムの収縮、エッジのリフティングが生じた。

※注2：黄変が生じた。

【0035】

*

【表3】

*

表3

処方	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5	サンプル0	サンプルA
試験項目							
光 沢 度	85	82	83	84	83	67	20
色差 ΔE^*	1.7	1.8	1.5	1.6	1.7	30.9	16.6
外 観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化あり 注3	変化あり 注4

※注3：基板の黄変、フィルムの収縮、エッジのリフティングが生じた。

※注4：黄変が生じた。

【0036】

表5

【表4】

表4

処方	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5
試験項目					
光 沢 度	146	144	145	146	145

処方	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5
試験項目					
光 沢 度	135	133	133	134	136
色差 ΔE^*	2.9	2.7	2.9	2.9	2.8
外 観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし

【0037】

【表5】

【0038】尚、実施例及び比較例で行った試験の方法は、下記の通りである。全光線透過率については、分光光度計（島津製作所製）を用い、JISK-6718に準拠して測定した。光沢度については、デジタル変角光沢計（スガ試験機株式会社製）を用い、JISZ874

1 (鏡面光沢測定方法)に規定する方法2 (60度鏡面光沢)によって測定した。但し、アルミニウム基板に貼付したテストピースに関しては75度鏡面光沢によって測定した。色相について、SMカラーコンピューター (スガ試験機株式会社製)を用い、JIS Z 8722の4.3.1の条件aの測定に準拠して色の測定を行う *

数1

$$\Delta E_{12}(L^* a^* b^*) = \left[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

【0040】第1促進耐候性試験 (QUVウェザオメーター)については、積層樹脂フィルムを市販のABS板 (新神戸電気株式会社製)に貼り付け、十分室温で放置した後、QUV (The Q-Panel Company: ザキューパネル社製)で促進試験を行った。このときの暴露条件は、ブラックパネル温度約60℃にてUV光照射4時間及びブラックパネル温度約50℃にて結露約4時間を1サイクルとした。約1000時間経過時に測定し、外観検査として、変色、ふくれ、ひび割れ、スケールの発生、端のはがれ、腐食、汚染などを調べた。第2促進耐候性試験 (サンシャインウェザオメーター)については、積層樹脂フィルムを市販のABS板 (新神戸電気株式会社製)に貼り付け、十分室温で放置した後、デューサイクル・サンシャインスーパーロングライフウェザオメーター (スガ試験機株式会社製)を用い、JIS Z-9117の7.5の(2)に示す方法で暴露し測定した。約1000時間経過時に測定し、外観検査として、変色、ふくれ、ひび割れ、スケールの発生、端のはがれ、汚染などを調べた。表4の試験については、貼り付け基板をアルミニウムに変更し、促進時間を約12000時間とした以外は、上記第2促進耐候性試験の場合と、ほぼ同様である。

【0041】以下、試験及びその結果について総括する。キャストによる製法のため、フィルム外観は、均一にフラットであり、従来のフッ素系フィルム製品に見られるダイ筋、ピンホールは発生しない。各実施例のサンプルは、透明性 (全光線率約93%)と優れた着色性を有している。従来のフッ素系フィルム製品は、フッ素含有率の関係で静電気が非常に発生しやすく、ゴミ、チリ等が付着して作業性が悪いが、本願発明に係るフィルムは、通常のマーキングフィルムと同様の作業が可能である。従来のフッ素系フィルム製品は、フィルム面にコロナ放電処理を行わなければ粘着剤の接着力が発現しない。従って、シート同志の継ぎ貼りのときに必要な重ね貼りの作業ができない。これを解決するためにコロナ放電処理を行ったとしても、その効果は経時に減少し、又、コロナ放電処理効果が十分に発揮されている間に使用されたとしても反対にフッ素系フィルムの特徴である非粘着性を失ってしまうという問題が発生する。一方、本願発明に係るフッ素系フィルムは、重ね貼りに何ら問題がなく使用が可能である。本願発明に係るフィル

ムは、紫外線を確実にカットするので、下層の保護を十分に果たすことが可能である。これに対して従来品は、既述の通り、UVAを含有させることができないので、

【0039】

【数1】

フッ素系フィルム自体は、十分に耐久性を保持しているにもかかわらず、下層が劣化するという問題が生じる。この点を解決するために、粘着剤層にUVAを添加して紫外線カットを試みているが、フッ素系フィルムと粘着剤の界面で粘着剤の劣化が起り、粘着剤分子の切断、架橋反応が生じる。その結果粘着剤の性能が損なわれて、フィルムの剥離、収縮、めくれ上がり等の問題が生じてくる。このような問題点を本願発明の実施により解決された。更に、本願発明の実施にフッ素系インキ (紀和化学工業株式会社製、FFシリーズ)を使用することにより、スクリーン印刷が可能となり、さまざまなデザインを付与することができる。これは、従来のフッ素系フィルム製品がインキを密着させることができないのに比して、著しく優れた効果を得るものである。更に、必要な着色を施した本願発明に係るフィルムを、従来から市販されている再帰反射シート等に重ね貼りを行えば、印刷が不要となる。従来は、再帰反射シート等の表面にスクリーン印刷を行って各種デザイン物及び標識等の製作を行っていたが、シートの耐候性に比較して印刷インキの耐候性が悪く、どうしてもインキの変退色は避けられなかった。そのために、印刷後にクリアーコート加工することが欠かせなかった。従ってこれらに二次加工を施すのに非常に手間がかかり、又少量のデザイン物のためにもその都度、スクリーンを作製しなくてはならず、コストも高くなった。このような点についても本願発明に係るフィルムは、コンピュータカットを施して、必要なデザイン物を作製することが容易に行え、人件費及びスクリーンの節約が可能となり、作業環境の向上をも実現し得るものである。

【0042】

【発明の効果】本願第1の発明の実施によって、屋外用の超高耐候性を有し且つ透明性に優れた積層樹脂フィルムを提供することが可能となった。このような積層樹脂シートは粘着剤または粘着剤を介して或いは熱ラミネート等の手段により任意の対象物に装飾効果を与えると共に該対象物の屋外での耐候性を飛躍的に向上させることができる。又本願第2乃至第9の発明の実施によって、上記第1の発明において、表面層の特に優れたフィルム

を提供することが可能となった。更に本願第 1 0 乃至第 1 6 の発明の実施によって、第 1 の発明において、下層の特に優れたフィルムを提供することが可能となった。
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例を示す略断面図である。

【符号の説明】

- 1 表面層
- 2 下層

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-001683

(43)Date of publication of application : 06.01.1995

(51)Int.Cl.

B32B 27/30

(21)Application number : 05-172758

(71)Applicant : KIWA KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 18.06.1993

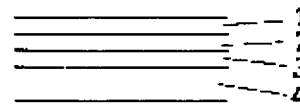
(72)Inventor : YUGAWA SHIGEO
SUGITA MITSUFUMI

(54) LAMINATED RESIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To remarkably improve an outdoor weatherability while keeping a decorative effect in a laminated resin sheet.

CONSTITUTION: This film is provided with a surface layer 1 and a lower lamination 2 having at least one layer. The surface layer 1 and the lower lamination 2 are laminated to form a film. The surface layer 1 is made of a fluororesin film. At least one of the layers forming the lower lamination 2 is a urethane resin layer, esp. a polyurethane resin layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.08.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3380817

[Date of registration] 13.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-16615

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 19.09.2001

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] Surface layer (1) Lower layer with at least one or more layers (2) It comes to have. surface layer (1) Lower layer (2) what forms the film of one sheet by carrying out a laminating — it is — the above-mentioned surface layer (1) It is formed with a fluoro resin film and is the above-mentioned lower layer (2). At least one of the layers to make is the laminated plastic film characterized by being an urethane system resin layer.
- [Claim 2] The above-mentioned fluoro resin film is a laminated plastic film according to claim 1 characterized by being formed in a solvent from a meltable fluoro olefin system copolymer.
- [Claim 3] a fluoro olefin system copolymer with the above-mentioned fluoro resin film meltable to a solvent, and a solvent — the laminated plastic film according to claim 1 characterized by being formed from a meltable acrylic polymer.
- [Claim 4] The above-mentioned fluoro resin film is a laminated plastic film according to claim 1 characterized by being formed in the solvent which has a reactant functional group from a meltable fluoro olefin system copolymer.
- [Claim 5] The above-mentioned fluoro resin film is a laminated plastic film according to claim 1 characterized by being formed in the solvent which has a reactant functional group of the reaction of a meltable fluoro olefin system copolymer, and a this reactant functional group, the curing agent which reacts and/or a curing catalyst.
- [Claim 6] The above-mentioned fluoro resin film is a laminated plastic film according to claim 1 characterized by being formed in the solvent which has a reactant functional group of the reaction of a meltable fluoro olefin system copolymer, the acrylic polymer which has the same reactant functional group as this reactant functional group, and a this reactant functional group, the curing agent which reacts and/or a curing catalyst.
- [Claim 7] The above-mentioned reactant functional group is a laminated plastic film according to claim 4, 5, or 6 characterized by being what has at least one of a hydroxyl group, an epoxy group, a carboxyl group, and silyloxy carbonyl groups.
- [Claim 8] The above-mentioned curing agent is a laminated plastic film according to claim 5, 6, or 7 characterized by being what has at least one of the poly isocyanate, block isocyanate, amino resin, the Pori epoxy compound, polyamine compound, the poly carboxy compound, and poly silyloxy KABONIRU compounds.
- [Claim 9] The above-mentioned fluoro resin film is a laminated plastic film according to claim 1 characterized by being a thing containing an ultraviolet ray absorbent and/or an antioxidant.
- [Claim 10] The above-mentioned urethane system resin layer is claim 1 characterized by consisting of polyurethane resin obtained by carrying out the polymerization of the amount diol of giant molecules, and the poly isocyanate, claim 2, claim 3, claim 4, claim 5, claim 6, or a laminated plastic film according to claim 7, 8, or 9.
- [Claim 11] The above-mentioned amount diol of giant molecules is a laminated plastic film according to claim 10 characterized by being the amount diol of giant molecules of a mean molecular weight 600 [about] - abbreviation 5000.
- [Claim 12] The above-mentioned poly isocyanate is a laminated plastic film according to claim 10 or 11 characterized by being aliphatic series and/or alicycle group diisocyanate.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2006/11/21

- [Claim 13] The above-mentioned urethane system resin film is claim 1 characterized by consisting of polyurethane resin obtained by carrying out the polymerization of the low-molecular compound which has the amount diol of giant molecules, the poly isocyanate, an isocyanate radical, and two or more radicals that react, claim 2, claim 3, claim 4, claim 5, claim 6, or a laminated plastic film according to claim 7, 8, or 9.
- [Claim 14] It is the laminated plastic film according to claim 13 which the above-mentioned amount diol of giant molecules is the high daily dose diol of a mean molecular weight 600 [about] - abbreviation 5000, and is characterized by for the above-mentioned poly isocyanates being aliphatic series and/or alicycle group diisocyanate, and the low-molecular compound which has the above-mentioned isocyanate radical and two or more radicals which react being with a mean molecular weight of about 200 or less low-molecular-weight diamine.
- [Claim 15] The above-mentioned urethane system resin film is claim 1 characterized by being a thing containing an ultraviolet ray absorbent and/or an antioxidant, claim 2, claim 3, claim 4, claim 5, claim 6, or a laminated plastic film according to claim 7, 8, or 9.
- [Claim 16] The above-mentioned urethane system resin film is about 30kg/cm² - about 600kg/cm². Claim 1 characterized by being what has tensile strength at the time of 100% expanding in within the limits, claim 2, claim 3, claim 4, claim 5, claim 6, claim 7, or laminated plastic film according to claim 8, 9, or 15.

[Translation done.]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2006/11/21

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] The invention in this application relates to a laminated plastic film.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the film which uses various synthetic resin, such as vinyl chloride system resin, polyurethane system resin, and fluororesin, as a principal component has been used as a film of an outdoor type. However, with the film which uses vinyl chloride system resin, polyurethane system resin, etc. as a principal component, there are a gloss fall, generating of a crack, and a fault of being easy to be polluted, by short exposure comparatively, and endurance was not able to be expected over a long period of time. Moreover, about the fluororesin film, although long-term use was possible for the weatherability of the resin film itself satisfactory, the process top heating at high temperature was needed, most ultraviolet ray absorbers added by resin were sublimated, and the interior of the manufactured film had the fault which the situation where it does not exist produces. For this reason, although the fluorine film held weatherability satisfactory over a long period of time, it could not prevent degradation by the ultraviolet rays of the surface resin of the lower layer of this fluorine film, for example, a binder, printing ink, and an adhesion object etc., but had become a big problem in the commercial scene. Moreover, since transparency was inferior in those fluorine system films as compared with an acrylic resin film etc. and they were inferior to pigment dispersibility, they were difficult to manufacture the coloured film excellent in transparency. Moreover, since the front face where an interaction with the property up exterior is very small is formed, fluororesin shows non-adhesiveness. So, in order to stick on the object of arbitration and to have made a binder, adhesives, etc. put on a fluorine film, physical processing of corona discharge etc. needed to be performed to the front face of this fluorine film. Although corona discharge treatment was the approach of impressing through and the high voltage for a film between an electrode and a roll, and generating corona discharge, if the stability of the ambient atmosphere near the electrode was not regarded enough in addition to selection of fitness equipment, there were troubles, like it is difficult to obtain the stable film adhesion.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to solve these faults, the product which it co-extruded with fluororesin and the resin which can be fused at low temperature, and was used as the laminated film is also marketed. This tends to add an ultraviolet ray absorbent in the resin layer in which this low-temperature fusion is possible, and tends to protect an adherent front face from ultraviolet rays, and tends to give the function of hot melt adhesive to the resin itself in which this low-temperature fusion is possible, and tends to solve the above-mentioned fault. However, since ultraviolet rays penetrated the fluororesin layer by the side of a front face, the resin layer in which this low-temperature fusion is possible deteriorated by ultraviolet rays, and was not fully able to demonstrate endurance as a laminated film. After all, because of such a Prior art, it was given up that it is difficult to reconcile the endurance and the lower layer endurance of a surface layer. The invention in this application aims at solution of the above-mentioned technical problem.

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/11/21

concerning this application the 14th invention is characterized by the low-molecular compound with which above-mentioned poly ISOSHIANE has the above-mentioned isocyanate radical and two or more radicals which react including aliphatic series, alicyclic group diisocyanate, or these both sides being with a mean molecular weight of about 200 or less low-molecular-weight diamine, the laminated plastic film concerning this application the 15th invention is in the above 1st thru/or the 9th one of invention, and an urethane system resin film is characterized by being a thing containing an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, or these both sides — it is. For the laminated plastic film concerning this application the 16th invention, it is in the above 1st thru/or invention of either the 9th or 15th, and the urethane system resin film 2 is about 30kg/cm² — about 600kg/cm². It is characterized by being what has the tensile strength at the time of 100% expanding in within the limits.

[0005] As a result of repeating research wholeheartedly, it is found out that the laminated plastic film which is extremely excellent in endurance by using an urethane system resin film for a lower layer 2, and is excellent also in transparency and coloring nature in a fluororesin film, and can moreover intercept ultraviolet rays certainly in a surface fluororesin layer as a surface layer 1 is obtained, and it came to complete the invention in this application. That is, the invention in this application forms a laminated plastic film by carrying out the laminating of the urethane system resin layer to the surface layer which consists of a fluororesin film as above-mentioned.

[0006] For the urethane system resin layer in which total light transmission is about 50% or more in about 0.5–300 micrometers in thickness, and the fluororesin film which makes the above-mentioned surface layer 1 makes the above-mentioned lower layer 2, the tensile strength at the time of 100% expanding is about 30kg/cm² – 600kg/cm² in about 1–500 micrometers in thickness. It is in the range. Therefore, a surface layer 1 is formed with a fluororesin film, and as for the laminated plastic film applied to the invention in this application in order to acquire such a numerical property, it is appropriate for the thickness for it to be adjusted to about 0.5–300 micrometers, and to be especially adjusted to about 3–100 micrometers most preferably [it is desirable and] to about 2–200 micrometers. When the above-mentioned thickness is less than about 0.5 micrometers, the ultraviolet-rays screening effect for protection of a lower layer does not like the film reinforcement for long-term use deficiently again, either. Moreover, when the above-mentioned thickness exceeds about 300 micrometers, it becomes difficult to form a film [that it is uniform and flat]. Since the increase of stiffness and workability worsen and cost moreover also becomes high, it is not desirable. Moreover, a surface layer 1 is adjusted so that total light transmission may become 70% or more still more preferably about 60% or more preferably about 50% or more. When total light transmission is less than 50%, since the image clarity of a substrate is spoiled and transparency coloring nature is spoiled, it is not desirable. It is appropriate for the urethane system resin layer which makes a lower layer 2 that the thickness is adjusted to about 1–500 micrometers, and is adjusted to about 3–300 micrometers especially preferably [it is desirable and] to about 2–400 micrometers. The strong extensibility which is the features of urethane falls, it faces using it as a coloring layer, when the above-mentioned thickness is less than about 1 micrometer, and the content of a pigment becomes high too much, it is not desirable, and when exceeding 500 micrometers, it becomes difficult to form a film [that it is uniform and flat]. Since cost moreover also becomes high, it is not desirable. moreover, the lower layer 2 — the tensile strength at the time of 100% expanding — about 30kg/square] cm – 600 kg/cm² — desirable — about 40kg/square] cm – 500 kg/cm² — especially — desirable — about 50 kg/cm² – 400 kg/cm² Being adjusted is appropriate. The tensile strength at the time of 100% expanding is 2 about 30kg/cm. When it is the following, the waist of a film is lost, and blocking of a film etc. generates and is not desirable upwards. About 600 kg/cm² When exceeding, the increase of the stiffness of a film, a curved surface, etc. stick three dimensions, and the fitness of a curved surface etc. falls and is not desirable.

[0007] The film used as a surface layer 1 uses as a principal component the fluororesin obtained as a fluorine monomer component in fluoro olefins, and, in addition to the homopolymer of the fluoro olefins like polyvinylidene fluoride and a fluoride vinylidene tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer, or the copolymer of fluoro olefins, the copolymer of various fluoro olefins and monomers other than a fluoro olefin is mentioned as a concrete thing of such

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/11/21

[0004]

[Means for Solving the Problem] The invention in this application offers the laminated plastic film which has the super-high weatherability of an outdoor type which consists of a fluororesin film and a polyurethane system resin film, and was excellent in transparency, and such a laminated plastic sheet can raise the weatherability in the outdoors of this object by leaps and bounds while giving the ornament effectiveness to the object of arbitration with means, such as a heat lamination, through adhesives or a binder. Namely, the laminated plastic film concerning this application the 1st invention it is what forms the film of one sheet by coming to have a surface layer 1 and the lower layer 2 with at least one or more layers, and carrying out the laminating of a surface layer 1 and the lower layer 2. The above-mentioned surface layer 1 it is formed with a fluororesin film and at least one of the layers which make the above-mentioned lower layer 2 is characterized by being an urethane system resin layer. The laminated plastic film concerning this application the 2nd invention is characterized by being in the 1st above-mentioned invention and forming a fluororesin film in a solvent from a meltable fluoro olefin system copolymer, the laminated plastic film concerning this application the 3rd invention — the 1st above-mentioned invention — it is — a fluororesin film — a solvent — a meltable fluoro olefin system copolymer and a solvent — it is characterized by being formed from a meltable acrylic polymer. The laminated plastic film concerning this application the 4th invention is in the 1st above-mentioned invention, and a fluororesin film is characterized by being formed in the solvent which has a reactant functional group from a meltable fluoro olefin system copolymer. The laminated plastic film concerning this application the 5th invention is in the 1st above-mentioned invention, and a fluororesin film is characterized by being formed in the solvent which has a reactant functional group of the reaction of a meltable fluoro olefin system copolymer, and this reactant functional group, the curing agent to which it reacts, a curing catalyst or these both sides. The laminated plastic film concerning this application the 6th invention is in the 1st above-mentioned invention, and a fluororesin film is characterized by being formed in the solvent which has a reactant functional group of the reaction of a meltable fluoro olefin system copolymer, the acrylic polymer which has the same reactant functional group as this reactant functional group, and this reactant functional group, the curing agent to which it reacts, a curing catalyst or these both sides. The laminated plastic film concerning this application the 7th invention is in the 4th, 5th, or 6th above-mentioned invention, and a reactant functional group is characterized by being what has at least one of a hydroxyl group, an epoxy group, a carboxyl group, and silyloxy carbonyl groups. The laminated plastic film concerning this application the 8th invention is in the 5th, 6th, or 7th above-mentioned invention, and a curing agent is characterized by being what has at least one of the poly isocyanate, block isocyanate, amino resin, the Pori epoxy compound, polyamine compound, the poly carboxy compound, and poly silyloxy carbonyl compounds. The laminated plastic film concerning this application the 9th invention is in the 1st above-mentioned invention, and a fluororesin film is characterized by being a thing containing an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, or these both sides. The laminated plastic film concerning this application the 10th invention is characterized by being in the above 1st thru/or the 9th one of invention, and an urethane system resin layer consisting of polyurethane resin obtained by carrying out the polymerization of the amount diol of giant molecules, and the poly isocyanate. The laminated plastic film concerning this application the 11th invention is in the 10th above-mentioned invention, and the amount diol of giant molecules is characterized by being the amount diol of giant molecules of a mean molecular weight 600 [about] — abbreviation 5000. The laminated plastic film concerning this application the 12th invention is in the 10th or 11th above-mentioned invention, and poly isocyanate is characterized by being a thing including aliphatic series, alicyclic group diisocyanate, or these both sides. The laminated plastic film concerning this application the 13th invention is characterized by being in the above 1st thru/or the 9th one of invention, and the urethane system resin film 2 consisting of polyurethane resin obtained by carrying out the polymerization of the low-molecular compound which has the amount diol of giant molecules, the poly isocyanate, an isocyanate radical, and two or more radicals that react. It is in the 13th above-mentioned invention, the amount diol of giant molecules is the high daily dose diol of a mean molecular weight 600 [about] — abbreviation 5000, and the laminated plastic film

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/11/21

fluororesin.

[0008] If it carries out from the point on an activity when the solubility over a general-purpose solvent manufactures a film well among these, the copolymer of fluoro olefins or especially a copolymer with fluoro olefins and monomers other than a fluoro olefin is desirable (these are also hereafter called a fluoro olefin system copolymer). As a concrete thing of the fluoro olefin used by facing for adjusting such a fluoro olefin system copolymer, vinyl fluoride, vinylidene fluoride, trifluoro ethylene, tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, hexafluoropropylene, the fluoro alkyl trifluoro vinyl ether that becomes C1–C18 (sar) are mentioned. The copolymer which uses fluoro olefins as a monomer component is obtained by copolymerizing two or more sorts of these fluoro olefins. Moreover, copolymerization of said fluoro OREIN and these, and copolymerizable monomers can adjust a meltable fluoro olefin system copolymer to a solvent. As a concrete thing of these fluoro olefins and a copolymerizable vinyl system monomer The methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, n-butyl vinyl ether, Alkyls or cycloalkyl vinyl ether, such as cyclohexyl vinyl ether, and cyclopentyl vinyl ether, Vinyl acetate, propionic-acid vinyl, butanoic acid vinyl, vinyl pivalate, Bz SAUFUKU acid vinyl, benzoic-acid vinyl, p-tert-butylbenzoic acid vinyl, Carboxylic-acid vinyl ester, such as cyclohexane-carboxylic-acid vinyl and isopropenyl acetate 2-hydroxyethyl vinyl ether, 3-hydroxypropyl vinyl ether, 4-hydroxybutyl vinyl ether, 2-hydroxyethyl allyl compound ether. The monomers which have hydroxyl groups, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate The monomers containing the ** carbonyl group of an acrylic acid and methacrylic acid The monomers which have an amino group like N and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, N, and N-dimethylaminoethyl vinyl ether Glycidyl vinyl ether and the monomers which have an epoxy group like glycidyl (meta) acrylate Trimethoxysilyl vinylsilane, TORIETOKISHI vinylsilane, 2-trimethoxy ethyl vinyl ether. The monomers which have a hydrolysis nature silyl radical like — methacryloxy propyl trimethoxysilane The vinyl system monomers which have a silyloxy radical like 2-trimethylsilyloxy ethyl vinyl ether and 4-trimethylsilyloxy butyl vinyl ether Trimethylsilyl (meta) acrylate, the monomers which have a silyloxy carbonyl group like vinyl-5-trimethylsilyloxy carbonyl pentanoate and also ethylene, a propylene, a vinyl chloride, various alkyl (meta) acrylate, etc. are mentioned. Among such monomers, especially the thing for which the vinyl ester which does not have a functional group, and vinyl ether are used as an indispensable component from that of points, such as copolymer nature and paint film engine performance, is desirable, and should just copolymerize further the monomer which has the *** reactivity functional group described above if needed.

[0009] As a thing suitable as a copolymer with monomers other than the fluoro olefin which is used in carrying out this invention, and a fluoro olefin, about 0 – 30 % of the weight of vinyl system monomers containing about 15 – 70 % of the weight of fluoro olefins and a reactant functional group, and these and about 5 – 85 % of the weight of other copolymerizable monomers are copolymerized, and it changes. Less than about 15 % of the weight of endurance and the antifouling effectiveness is [the amount of the fluoro olefin used] insufficient, and since the solubility to a general-purpose solvent will fall and workability will be worsened if about 70 % of the weight is exceeded, it is not desirable. Moreover, as weight average molecular weight of the copolymer used, it is still more desirable about 5000–400000 from the point of workability and the endurance of a film and that it is about 7000 to 300000 within the limits.

[0010] The example of the concrete thing or the adjustment approach of such a fluoro olefin system copolymer is as being indicated by JP.53-96088A, JP.57-34107A, JP.59-102962A, JP.61-113807A, JP.61-57809A, JP.61-141713A, JP.62-84137A, JP.62-185740A, JP.64-29454A, etc. Moreover, the approach which has changed into the polymer which has a carbony group enough, and is used as it is also employable by changing into the polymer which hydrolyzes the copolymer which uses as an indispensable component the fluoro olefin adjusted beforehand and carboxylic-acid vinyl ester as the adjustment approach of the fluoro olefin system copolymer used by this invention, and has a hydroxyl group, or adding a dibasic acid anhydride to the fluoro olefin system polymer which has a hydroxyl group.

[0011] In the typical thing of the commercial item of the copolymer which contains a hydroxyl group as a reactant functional group among the above-mentioned fluoro olefin system polymers full ONETO K-700 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. K-701, K-702, K-703, K-704, and the

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/11/21

Asahi Glass Co., Ltd. make — Lumiflon LF-100 and LF- 200, LF-300, LF-400, LF-500, and LF-600 — the Central Glass Co., Ltd. make — there are SEFURARU coat A-101B, A-201TB, A-100TMB, etc.

[0012] The fluoro resin film which is the surface layer 1 of the laminated plastic film of the invention in this application can also be adjusted from a fluoro olefin system copolymer and an acrylic polymer as above-mentioned, what the acrylic polymer said here is the homopolymer or copolymer which uses acrylic ester or methacrylic acid ester as an indispensable component, and has said *** reactivity functional group carried out — and — although not had — any — although — it is usable, although various kinds of things of well-known common use can be used as this acrylic polymer — as the weight average molecular weight from the point of endurance and workability — about 5000-400000 — especially the thing that has about 7000-300000 further is desirable, the case where a fluoro olefin system copolymer and an acrylic polymer are used together as resin for surface layers as [said] carried out — the ratio of the former and the latter — a weight ratio — it is — about 30:70 — about 98:2 and to be in about 40:60 — about 95:5 within the limits still more preferably are desired. Since endurance and the antifouling effectiveness will become inadequate if the property of an acrylic polymer to give the amount of the acrylic polymer used at less than about 2% is not demonstrated and about 70 % of the weight is exceeded, it is not desirable.

[0013] It faces forming the laminated plastic film of the invention in this application, and a fluoro olefin system copolymer and an acrylic polymer are used in the form dissolved in the organic solvent. When it has the *** reactivity functional group which the fluoro olefin system copolymer or the acrylic polymer blended described above, what has the reactant functional group concerned and the functional group which reacts as a curing agent can also be blended. When it has a hydrolysis nature silyl radical as a reactant functional group, the curing catalyst of acids, a base, or various organic tin compounds can be blended. Moreover, also when combining a curing agent as stated above, the catalyst suitable for promoting a hardening reaction can also be added. When the reactant functional group of a fluoro olefin system copolymer is a hydroxyl group or a silyloxy radical When a reactant functional group is an epoxy group resin, POIRI isocyanate, block POIRI isocyanate, amino resin, a metal alkoxide, or metal chelate compound When a reactant functional group is a carboxyl group or a silyloxy carbonyl group further, the poly carboxy compound, a poly silyloxy carbonyl compound, polyamine compound, etc. When a reactant functional group is an amino group further about the Pori epoxy compound, an epoxy silane compound, metal chelate compound, etc. again, the Pori epoxy compound or an epoxy silane compound can be blended as a curing agent. The case where amino resin is blended with the blend object of a fluoro olefin system copolymer or a fluoro olefin system copolymer, and an acrylic copolymer as a curing agent — said base resinous principle about 100 weight section — receiving — amino resin — the about five to 100 weight section — what is necessary is just to carry out about ten to 60 section combination preferably.

[0014] Moreover, to [Eq of reactant functional groups in a fluoro olefin system copolymer or a fluoro olefin copolymer, and an acrylic polymer blend object, when blending curing agents other than amino resin, the functional group in a curing agent should just blend about 0.2-2.5Eq of curing agents so that it may become within the limits of about 0.5-1.5Eq still more preferably.

[0015] In the constituent which is made to form the surface layer 1 mentioned above, and is used for a slack sake, endurance can be further raised over a long period of time by adding an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, or these both sides, and making a surface layer contain these. The thing of well-known common use can be used as such an ultraviolet ray absorbent, and a hydroxy benzophenone system compound, a benzotriazole system compound, a salicylate system compound, an oxalic acid anilide system compound, an unsaturated nitrile system compound, etc. are mentioned as a typical thing. As a typical thing of an antioxidant, there are hindered ***** a hindered phenol system compound, a phosphite system compound, etc., and these use is appropriate.

[0016] Moreover, as an organic solvent, the thing of the conventional common knowledge is usable, and, specifically, the ketones like alcoholic systems, such as aliphatic series, such as aromatic hydrocarbon systems, such as ester systems, such as ethyl acetate, butyl acetate, and

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2008/11/21

[0021] As poly isocyanate, for example, aromatic series diisocyanate and hexamethylene diisocyanate, such as tolylene diisocyanate and diphenylmethane diisocyanate, Lysine diisocyanate, cyclohexane diisocyanate, isophorone diisocyanate, Dicyclohexylmethane diisocyanate, xylene diisocyanate, Aliphatic series, or alicyclic group diisocyanate and triphenylmethane triisocyanate, such as tetramethyl xylene isocyanate, Polyphenyl polymethylene poly isocyanate, the PORI cyanate containing a carbodiimide radical, the poly isocyanate containing an alpha NETO radical, the poly isocyanate containing an isocyanurate radical, etc. are suitable. Furthermore, aliphatic series or alicyclic group diisocyanate is more suitable at the point that weatherability etc. is excellent also in above-mentioned PORI cyanate. The above-mentioned polyurethane system resin is obtained by carrying out solution polymerization in an organic solvent.

[0022] As an organic solvent, organic solvents, such as dimethyl formamide, a cellosolve acetate, ethyl acetate, a methyl ethyl ketone, toluene, a tetrahydrofuran, isopropanol, and a cyclohexanone, can be used. In an organic solvent, a solution reaction is about 50-120 degrees C in reaction temperature under existence of a catalyst, and is usually performed for 5 to 10 hours if needed. Although especially the reaction sequence of the amount diol of giant molecules, isocyanate, and a chain expanding agent is not restricted in the above-mentioned reaction, either, the amount diol of giant molecules and diisocyanate are made to usually react on the conditions that an isocyanate radical is superfluos, the urethane prepolymer of an end isocyanate radical is obtained, and the approach to which this and a chain expanding agent are made to react is adopted in many cases. Although especially the reaction rate of the chain expanding agent used diol, diisocyanate, and if needed is not restricted, when sum total active hydrogen atomic weight of diol and a chain expanding agent is usually made into 1.00Eq, it is a weight ratio used as about 0.95-1.10Eq.

[0023] It faces manufacturing polyurethane resin, and if required, a catalyst and a stabilizer can be used. As a catalyst, the organometallic compound like metal salts, such as nitrogen-containing compounds, such as triethylamine, triethylenediamine, and a morpholine, potassium acetate, zinc stearate, and tin octylate, and a dibutyl tin JIRAU rete is mentioned. As a stabilizer, the stabilizer to thermal oxidation of the stabilizer to ultraviolet rays, such as permatation benzotriazols, a phenol derivative, etc. can be added. In case these catalysts and stabilizers manufacture polyurethane resin, they can be added in the phase of arbitration. To the invention in this application, to usable polyurethane system resin, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, or these both sides can be added, and endurance can be further raised to it over a long period of time. As such an ultraviolet ray absorbent, a well-known thing can be used conventionally and a hydroxy benzophenone system compound, a benzotriazole system compound, a salicylate system compound, an oxalic acid anilide system compound, an unsaturated nitrile system compound, etc. are mentioned as a typical thing. A hindered amine system compound, a HINDA phenol system compound, a phosphite system compound, etc. are one of typical things of an antioxidant. Furthermore, to polyurethane system resin usable to this invention, a hydrolysis inhibitor, a pigment, a color, a thickener, a defoaming agent, a surfactant, an anti-static agent, a flame retarder, a deodorant, a dispersant, tackifier resin, a bulking agent, a cross linking agent, etc. can be added if needed. In addition, in this invention, with the above-mentioned polyurethane resin, if required, the other resin usually used, for example, polyurethane resin, a vinyl chloride vinyl acetate system copolymer, a vinyl chloride propionic-acid vinyl system copolymer, polyvinyl-butyl system resin, fibrin system resin, polyester resin, an epoxy resin and phenory resin, polyamide resin, amino resin, acrylic resin, etc. can also be used together. Moreover, as for the number average molecular weight of the above-mentioned polyurethane resin, it is desirable that it is usually about 2000-50000 also in about 5000 to 100000.

[0024] At the 1st process, on a polyethylene terephthalate film or the support film like process paper, about 0.5-300 micrometers, about 2-200 micrometers, manufacture of the laminated plastic film shown in drawing 1 applies the coating for said surface layer 1, and desiccation thickness is in the condition of not drying, or dries it with ordinary temperature or heating still more preferably preferably so that it may be set to about 3-100 micrometers. Next, in the 2nd process, the coating for said lower layer films is applied so that it may be set to about 2-400

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2008/11/21

ethylcellosolve acetate, toluene, a xylene, and ethylbenzene, a hexane, a heptane, an octane, a cyclohexane, and ethylcyclohexane, or an alicyclic group system hydrocarbon, a methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, and isobutanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone be mentioned. Among these, when using the poly isocyanate compound for a curing agent, use of an alcohols solvent must be avoided.

[0017] As shown in drawing 1, in the laminated plastic film of this invention which has a surface layer 1 and a lower layer 2, the resin film which constitutes a lower layer 2 is formed by polyurethane system resin. What is necessary is just the resin constituent which consists of polyurethane resin obtained by making polyol and the poly isocyanate react as polyurethane system resin resin. Furthermore, it is more suitable if the low-molecular compound which has an isocyanate radical and two or more radicals which react is used making it into a chain expanding agent. As polyol used for the invention in this application, independent or such mixture of polyester polyol and polyether polyol are suitable. Moreover, as suitable polyol, the amount diol of giant molecules is hung up especially. As what is used as amount diol of giant molecules, independent or such mixture of polyester system diol and polyether system diol can be used.

[0018] As polyester system diol suitable for use For example, ethylene glycol, 1, 2-propylene glycol, 1, 3-propylene glycol, 1, 3-butyleneglycol, 1, 4-butyleneglycol, 2, and 2-dimethyl-1,3-propanediol, 1,6-hexanediol, 3, and 3-methyl-1,5-pentanediol, One sort or two sorts or more of diols, such as 1, 8-octanediol, a diethylene glycol, a cyclohexane -1, 4-diol, a cyclohexane -1, and 4-dimethanol, They are one sort of dicarboxylic acid, such as a succinic acid, a maleic acid, an adipic acid, a glutaric acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, a phthalic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, and hexahydro isophthalic acid, or two sorts of condensates etc.

[0019] Ring-opening-polymerization objects which make said diol an initiator, such as γ -butyrolactone and epsilon-caprolactone, are also mentioned. Furthermore, polycarbonate diols, such as the Pori (hexamethylene carbonate) diol, are also mentioned again. They are independent or two or more sorts of ring-opening-polymerization objects of ethyleneoxide etc. which make an initiator diol described above by the term of polyester system diol as polyether system diol. Moreover, the ring-opening-polymerization object of a tetrahydrofuran is also mentioned as an usable thing. Number average molecular weight is suitable for the amount diol of giant molecules of about 600-5000 among the diols especially described above. Since the number of mols of diol needed when a paint film becomes it hard that number average molecular weight is less than about 600 too much in one side and the polymerization of the urethane resin is carried out increases and the amount of isocyanates also increases in connection with it, while crystallinity goes up and a paint film devitrifies, the solubility to a solvent also falls, and the workability on film processing also worsens. Moreover, if number average molecular weight exceeds about 5000, the reinforcement of a paint film will fall extremely and the processing suitability of a laminated film will worsen. It is suitable if the Pori (alkylene carbonate) diol is used in that lightweightness and hydrolysis-proof nature are excellent in the amount diol of giant molecules of the number average molecular weight about 600-5000 furthermore described above.

[0020] As a low-molecular compound which has an isocyanate radical and two or more radicals which react, one sort or two sorts or more of mixture, polyol and polyamine, can be used. In a chain length agent, diol and diamines are especially mentioned as a compound of suitable low molecular weight. Things suitable as this diol are ethylene glycol, 1, 4-butyleneglycol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, a diethylene glycol, a cyclohexane -1, 4-dimethanol, etc. Moreover, - diamine piperazine, 2-methylpiperazine, and ethylenediamine, 1, 2-propylenediamine, 1, 3-propylenediamine, hexamethylenediamine, hydrazine, piperazine, N, and N'4, 4'-diaminophenylmethane, an iso HOROJI amine, etc. are mentioned, and a thing suitable as these diamines can use together these one sort or two sorts or more. Furthermore, mono-isocyanate and the isocyanate of three or more organic functions may be used. Also in an above-mentioned chain expanding agent, number average molecular weight is especially suitable for about 200 or less low-molecular-weight diamine. If number average molecular weight exceeds about 200, the cohesive force of urethane resin will decline, the strong ductility which is the features of urethane resin stops coming out, and it is not desirable.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2008/11/21

micrometers preferably [about 1-500 micrometers of desiccation thickness], and it dries with ordinary temperature or heating. Manufacture of a laminated plastic film is made according to these 1st and 2nd processes. Moreover, the desiccation conditions after coating spreading in the 1st and 2nd processes of the above are suitably determined according to the class of base resin used as a coating raw material, the class of reactant functional group in base resin, the class of curing agent, and the class of solvent. Also by spray painting, spreading of the coating in each above-mentioned process is good, and can also be performed using paint equipments usually used, such as a knife coating machine, a comma coating machine, a roll coater, a reverse roll coater, and a flow coater. Moreover, although the laminated plastic film which does not have coloring by using the clear coating which does not contain a pigment as a coating used in order to form each class of the laminated plastic film of this invention is obtained, the laminated plastic film colored by using a pigment *** coloring coating as a coating which forms the surface layer 1 and lower layer 2 of drawing 1 can also be obtained. As a pigment used in case such a coloring coating is obtained, the thing of well-known common use, such as a copper phthalocyanine blue, Phthalocyanine Green, the Quinacridone red or the organic system pigment and ferrous-oxide red like Hansa yellow, ferrous-oxide yellow, a titanium white, and an inorganic system pigment like cobalt blue, is suitable.

[0025] This urethane system resin film after, as for the laminated plastic film concerning the invention in this application pass the above-mentioned process, the above-mentioned urethane system tree film of a passage lower layer was formed — in piles — a binder layer — or — or an adhesives layer can be formed and a releasing paper can also be further used as ***** and a final product at this binder layer 3 or adhesives layer 4 grade if needed (drawing 1). Although the example of the invention in this application is explained concretely below, especially, as long as there is no notice, and it is not limited to such a numeric value. [the numeric value of a publication]

[0026]

[Example 1] the resin constituent for surface layer 1 shown in drawing 1 — adjusting — hitting — as a fluoro resin — full ONETO K-703 (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make —) Weight average molecular weight 40000, the solid content hydroxyl value 72, about 60% of nonvolatile matters, as a curing agent — amino resin super BEKKAMIN J-820-60 (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make —) As about 60% of nonvolatile matters, and a curing catalyst, tinuvin 900 (Ciba-Geigy make) was used as NEIKYUA 3525 (Kusumoto formation incorporated company make) and an ultraviolet ray absorbent, and tinuvin 292 (Ciba-Geigy make) was used as an antioxidant. When the example of combination of the resin constituent for surface layers 1 in this example 1 (a numeric value for the weight section) is hung up, for the about 30 sections and NEIKYUA 3525, the about 2 sections and tinuvin 900 are [full ONETO K-703 / the about 100 sections and super BEKKAMIN J-820-60 / the about 1 section and tinuvin 292] the about 1 sections. And said constituent was applied so that desiccation thickness might be set to about 20micron on a support film, stoving was performed for about 10 minutes at about 140 degrees C, and the film for surface layer 1 was obtained. Then, the above-mentioned surface layer 1 film side — a polycarbonate system — less — yellowing — using mold urethane resin NY-331 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, about 25% [of nonvolatile matters], Solvent DMF, and 100% modulus about 55kg/cm²), it applied so that desiccation thickness might be set to about 20 micrometers, and stoving was performed for about 10 minutes at about 140 degrees C. In this way, on the front face of the obtained laminated plastic film, the mixed solution of the acrylic binder fine tuck SPS-1018 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) about 100 weight section and the cross linking agent fine tuck TA-101-K about 2 weight section was applied as shown to drawing 1, and it dried and the binder layer 3 with a thickness of about 35 micrometers was formed, and further, the releasing paper 4 which carried out the silicon coat of the spreading side to this binder layer is stuck, and it considered as the final product.

[0027]

[Example 2] In this example 2, structure, the dimension, the manufacture approach, etc. are the same as that of the case of said example 1 except a laminated plastic film changing the combination liquid of the resin constituent of a surface layer 1 as follows. When it explains in full

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2008/11/21

detail, the example of combination of the resin constituent for surface layers 1 in this example (a numeric value is the weight section) Full ONETO K-700 (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, weight average molecular weight 70000 [about], the solid content hydroxyl value 48, about 50% of nonvolatile matters) The about 100 sections, For the about 15 sections and NEIKYU 3525, the about 1.3 sections and tinuvin 900 are [SUMIMARU M-100C (the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, about 100% of nonvolatile matters) / the about 1 section and tinuvin 292] the about 1 sections.

[0028]

[Example 3] Structure, the dimension, the manufacture approach, etc. are the same as that of the case of an example 1 except the laminated plastic film of this example 3 changing the combination liquid of the resin constituent of a surface layer 1 as follows. When it explains in full detail, the example of combination of the resin constituent for surface layers 1 in this example (a numeric value is the weight section) The hexafluoropropylene / ethyl vinyl ether / BE0BA 9/adipic acid mono-vinyl which becomes weight-average-molecular-weight abbreviation 45000 = the solution of 50/15/20 / 15 (weight ratio) copolymer (BE0BA 9: the vinyl ester of the branched chain fatty acid by the Netherlands country shell company, and a solvent) The partially aromatic solvent of 70/30-fold quantitative ratio and about 50% of nonvolatile matters Toluene / n-butanol = The about 100 sections, For the about 7.4 sections and diazabicyclo octane, the about 0.8 sections and tinuvin 900 are [the sorbitol polyglycidyl ether which becomes weight-average-molecular-weight 170 / the about 1 section and tinuvin 292] the about 1 sections.

[0029]

[Example 4] The laminated plastic film of structure, a dimension, the manufacture approach, etc. of this example 4 is the same as that of the case of an example 1 except changing the mixed liquor of the resin constituent for surface layer 1 as follows. When it explains in full detail, the example of combination of the resin constituent for surface layers 1 (a numeric value is the weight section) weight average molecular weight 30000 [about] — the solution (solvent: — the partially aromatic solvent of a toluene / n-butanol = 70/30 pile quantitative ratio —) of tetrafluoro ERECHIN / vinyl pivalate / ethyl-vinyl-ether / trimethoxysilyl ethyl-vinyl-ether = 40/25/15/20 (weight ratio) copolymer Nonvolatile matter: For about 50%, the about 100 sections and dibutyl tin diacetate are [the about 0.5 sections and C SOBU 102 (Shiroishi calcium incorporated company make)] the about 1 sections.

[0030]

[Example 5] The laminated plastic film of structure, a dimension, the manufacture approach, etc. of this example 5 is the same as that of the case of an example 1 except changing the mixed liquor of the resin constituent for surface layer 1 as follows. When it explains in full detail, the example of combination of the resin constituent for surface layers 1 (a numeric value is the weight section) Full ONETO K-700 The about 100 sections, the solution (a solvent — the partially aromatic solvent of a toluene / butyl-acetate = 70/30 pile quantitative ratio —) of isobutyl methacrylate / n-butyl acrylate / beta-hydroxyethyl methacrylate = 65/20/15 (weight ratio) copolymer of weight average molecular weight 20,000 For the about 30 sections and bar knock DN-980 (the Pori isocyanate resin by Dainippon Ink & Chemicals, Inc., about 75% of nonvolatile matters, about 15.0% of isocyanate content), the about 26.4 section and tinuvin 900 are [about 50% of nonvolatile matters / the about 1 section and tinuvin 292] the about 1 sections.

[0031] Next, the example of a comparison is explained. First, the acrylic binder applied to the corona-discharge-treatment side of the commercial tetrafluoroethylene-ethylene copolymer film with which corona discharge treatment was performed to one side in this example of a comparison so that desiccation thickness might be set to about 35 micrometers to the releasing paper which carried out the silicone coat was stuck, and was made into the sample. The acrylic binder and cross linking agent which were used at this time are the same as that of each above-mentioned example about combination and desiccation.

[0032] The initial value (an attachment substrate is ABS) of each example and the example of a comparison is shown to the following table 1 (total light transmission (%) measured the permeability of a film simple substance), and the result of a sunshine accelerated-weathering

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejpe>

2006/11/21

処方	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
試験項目							
光透過率	85	82	83	84	83	67	20
色差ΔE*	1.7	1.8	1.5	1.6	1.7	30.9	18.6
外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化あり	変化あり
						注3	注4

※注3：基板の黄変、フィルムの収縮、エッジのリフティングが生じた。

※注4：黄変が生じた。

[0036]

[Table 4]

処方	例1	例2	例3	例4	例5
試験項目					
光透過率	146	144	145	146	145

[0037]

[Table 5]

処方	例1	例2	例3	例4	例5
試験項目					
光透過率	135	133	133	134	136
色差ΔE*	2.9	2.7	2.9	2.9	2.8
外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし

[0038] In addition, the approach of the trial performed in the example and the example of a comparison is as follows. About total light transmission, it measured based on JISK-6718 using the spectrophotometer (Shimadzu make). About glossiness, it measured using the digital deflection glossmeter (Suga Test Instruments Co., Ltd. make) by the approach 2 (80-degree specular gloss) of specifying to JISZ8741 (specular gloss measuring method). However, about the test piece stuck on the aluminum substrate, it measured according to the specular gloss 75 degrees. About the hue, the color was measured based on measurement of the conditions of a

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejpe>

2006/11/21

nature test (after a 1000-hour test) is shown to Table 2. Moreover, the result of a QUV accelerated-weathering nature test (after a 1000-hour test) is shown to Table 3. Table 4 shows the initial value at the time of making an attachment substrate into aluminum. Furthermore, a sunshine accelerated-weathering nature test (after a 12000-hour test) is shown to Table 5. As a result of a sample's 1 being an example 2 as a result of an example 1, as for the sample 5, in the sample 2, in each table. Sample A shows [the sample 3] the result of an ABS plate for the sample 4 as a result of the example of a comparison as a result of the example 5 as a result of the example 4 as a result of the example 3, as for the sample 0.

[0033]

[Table 1]

処方	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
試験項目							
光透過率	93	94	93	93	93	86	—
光透過率	87	83	83	85	84	67	82

[0034]

[Table 2]

処方	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
試験項目							
光透過率	84	81	80	82	81	66	15
色差ΔE*	1.3	1.4	1.1	1.2	1.0	7.5	11.2
外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化あり	変化あり
						注1	注2

※注1：基板の黄変、フィルムの収縮、エッジのリフティングが生じた。

※注2：黄変が生じた。

[0035]

[Table 3]

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejpe>

2006/11/21

4.3.1 of JISZ8722 using SM color computer (Suga Test Instruments Co., Ltd. make). About the color difference, it calculated by the following several 1 in CIE1976 (L*a*b*) color space.

[Equation 1]

$$\Delta E_{*} (L^*, a^*, b^*) = \{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \}^{\frac{1}{2}}$$

[0040] About the 1st accelerated weathering test (QUV WEZAO meter), after sticking the laminated plastic film on the commercial ABS plate (the Shin-Koube electrical-and-electric-equipment incorporated company make) and leaving it at a room temperature enough, the accelerated test was performed by QUV (TheQ-Panel Company; ZAKYU panel company make). The exposure conditions at this time made 1 cycle dew condensation about 4 hours with the black panel temperature C of about 60 degrees at UV light exposure 4 hours and, and the black panel temperature of about 50 degrees C. It measured at the time of about 1000-hour progress, and discoloration, a blister, a crack, generating of a scale, peeling of an edge, corrosion, contamination, etc. were investigated as visual inspection. It is the ABS plate (the Shin-Koube electrical-and-electric-equipment incorporated company make) (after sticking and leaving it at a room temperature enough, it exposed and measured by the approach shown in (2) of 7.5 using dew cycle sunshine super long life WEZAO META (Suga Test Instruments Co., Ltd. make)) of making of a laminated plastic film about the trial made from the 2nd accelerated weathering (sunshine WEZAO meter), [of JISZ-9117] It measured at the time of about 1000-hour progress, and discoloration, a blister, a crack, generating of a scale, peeling of an edge, contamination, etc. were investigated as visual inspection. About the trial of Table 4, it is the same as that of the case of the 2nd accelerated weathering test of the above almost except having changed the attachment substrate into aluminum and having made promotion time amount into about 12000 hours.

[0041] Hereafter, it summarizes about a trial and its result. For the process by casting, a film appearance is a flat at homogeneity and the die muscle and pinhole which are looked at by the conventional fluorine system film product are not generated. The sample of each example has transparency (93% of all beam-of-light ***), and the outstanding coloring nature. Although it is very easy to generate static electricity influenced by fluorine content, dust, Chale, etc. adhere and the conventional fluorine system film product has bad workability, the same activity as the usual marking film is possible for the film concerning the invention in this application. If the conventional fluorine system film product does not perform corona discharge treatment to a film plane, the adhesive strength of a binder does not discover it. Therefore, when a sheet comrade inherits and it sticks, the required activity repeated and stuck cannot be performed. In order to solve this, even if it performs corona discharge treatment, even if it is used while passing through the effectiveness, and sometimes decreasing and fully demonstrating the corona discharge treatment effect, the problem of losing the non-adhesiveness which is the description of a fluorine film on the contrary occurs. On the other hand, the fluorine film concerning the invention in this application does not have a problem in piling up and sticking in any way, and can be used. Since the film concerning the invention in this application omits ultraviolet rays certainly, it can fully achieve lower layer protection. On the other hand, conventionally, since elegance cannot make UVA contain as stated above, in spite of fully holding endurance, the problem that a lower layer deteriorates produces the fluorine film itself. Although UVA was added in the binder layer and the ultraviolet-rays cut is tried in order to solve this point, degradation of a binder takes place by the interface of a fluorine film and a binder, and cutting of a binder molecule and crosslinking reaction arise, as a result, the engine performance of a binder spoils — having — exfoliation of a film — it contracts, and it is turned over and problems, such as a riser, arise. Operation of the invention in this application solved such a trouble. Furthermore, by using fluorine ink (the Kiwa Chemical Industry Co., Ltd. make, FF series) for operation of the invention in this application, screen-stencil becomes possible and various designs can be given. This acquires the remarkably excellent effectiveness as compared with the ability of the conventional fluorine film product not to stick ink. Furthermore, printing will become unnecessary, if the film

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejpe>

2006/11/21

concerning the invention in this application which performed required coloring is put on the retroreflection sheet marketed from the former and printing is performed. Although it screen-stenciled on front faces, such as a retroreflection sheet, and various design objects, an indicator, etc. were manufactured conventionally, as compared with the weatherability of a sheet, the weatherability of printing ink was bad, and change in color of ink was never avoided. Therefore, it was indispensable after printing to carry out clear coat processing. Therefore, performing fabricating to these had to take time and effort very much, and the screen had to be produced each time also for the little design object, and cost also became high. The film applied to the invention in this application also about such a point performs a computer cut, and can perform producing a required design object easily, and saving of a labor cost and a screen of it is attained, and it can also realize improvement in work environment.

[0042]

[Effect of the Invention] It became possible to offer the laminated plastic film which has the super-high weatherability of an outdoor type, and was excellent in transparency with implementation of invention of this application 1st. Such a laminated plastic sheet can raise the weatherability in the outdoors of this object by leaps and bounds while giving the ornament effectiveness to the object of arbitration with means, such as a heat lamination, through adhesives or a binder. Moreover, it became possible to offer the film which was excellent in especially the surface layer in the 1st above-mentioned invention with implementation of this application 2nd thru/or the 9th invention. Furthermore, it became possible to offer the film which was excellent in especially the lower layer in the 1st invention by implementation of this application 10th thru/or the 16th invention.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the abbreviation sectional view showing one example of this invention.

[Description of Notations]

1 Surface Layer

2 Lower Layer

[Translation done.]